

MATHEMATISCHE VORLESUNGEN AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN: VI

VORTRÄGE  
ÜBER DIE KINETISCHE THEORIE DER  
MATERIE UND DER ELEKTRIZITÄT

VON

M. PLANCK, P. DEBYE, W. NERNST,  
M. v. SMOLUCHOWSKI, A. SOMMERFELD,  
H. A. LORENTZ U. A.



3/10

*L. D. Gump*  
B. N. C.

H. J. Forster







# VORTRÄGE ÜBER DIE KINETISCHE THEORIE DER MATERIE UND DER ELEKTRIZITÄT

GEHALTEN IN GÖTTINGEN AUF EINLADUNG  
DER KOMMISSION DER WOLFSKEHLSTIFTUNG .

VON

M. PLANCK, P. DEBYE, W. NERNST, M. v. SMOLUCHOWSKI,  
A. SOMMERFELD UND H. A. LORENTZ

MIT BEITRÄGEN VON H. KAMERLINGH-ONNES UND  
W. H. KEESOM, EINEM VORWORT VON D. HILBERT  
UND 7 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN FIGUREN



LEIPZIG UND BERLIN  
DRUCK UND VERLAG VON B. G. TEUBNER

1914

## VORWORT.

Die Kommission der Wolfskehlstiftung der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen veranstaltete in der letzten Aprilwoche dieses Jahres einen Zyklus von Vorträgen aus dem Gebiet der kinetischen Theorie der Materie. Die Vorträge der Herren M. Planck, P. Debye, W. Nernst, M. v. Smoluchowski, A. Sommerfeld, H. A. Lorentz gaben ein anschauliches und reichhaltiges Bild von den modernen Ideenbildungen und Errungenschaften dieser Theorie. Es erschien mir daher wünschenswert, diese Vorträge in einem Bande zu sammeln und dadurch auch dem weiteren Publikum zugänglicher zu machen. Die Herren Verfasser haben die in der Diskussion der Vorträge zur Sprache gebrachten Gedanken in der hier folgenden Ausarbeitung ihrer Vorträge zugleich mit berücksichtigt.

Möge diese Sammlung von Vorträgen insbesondere auch die Mathematiker zur Beschäftigung mit der Gedankenwelt anregen, die von der neueren Physik der Materie geschaffen worden ist.

Göttingen, im Mai 1913.

Hilbert.

COPYRIGHT 1914 BY B. G. TEUBNER IN LEIPZIG.

ALLE RECHTE, EINSCHLIESSLICH DES ÜBERSETZUNGSRECHTS, VORBEHALTEN

# INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite
<b>D. Hilbert, Vorwort</b> . . . . .	II
<b>M. Planck, Die gegenwärtige Bedeutung der Quantenhypothese für die kinetische Gastheorie</b> . . . . .	1
1. Erläuterung und Begrenzung des Themas. . . . .	3
2. Emissionsgesetz der Verdampfung . . . . .	10
3. Zur kinetischen Theorie kondensierter einatomiger Körper . . . . .	12
<b>P. Debye, Zustandsgleichung und Quantenhypothese mit einem Anhang über Wärmeleitung</b> . . . . .	17
1. Die Bewegung eines asymmetrischen Oszillators. . . . .	21
2. Die freie Energie eines asymmetrischen Oszillators für hohe Temperaturen . . . . .	24
3. Die Berechnung der freien Energie für beliebige Temperaturen. . . . .	27
4. Die freie Energie des festen Körpers . . . . .	29
5. Die Zustandsgleichungen des festen Körpers . . . . .	33
6. Verallgemeinerung für beliebige Deformationen . . . . .	39
7. Die Fortpflanzung der Wärme im festen Körper. . . . .	43
Anhang. Versuch einer qualitativen theoretischen Berechnung der Wärmeleitfähigkeit . . . . .	46
8. Zusammenhang zwischen Wärmeleitfähigkeit und freier Weglänge . . . . .	46
9. Berechnung der zerstreuten Wellen. . . . .	50
10. Berechnung der freien Weglänge. . . . .	54
11. Berechnung der Wärmeleitfähigkeit . . . . .	57
<b>W. Nernst, Kinetische Theorie fester Körper</b> . . . . .	61
1. Einleitung . . . . .	63
2. Die Kohäsionskräfte . . . . .	64
3. Energieinhalt fester Stoffe. . . . .	68
4. Bestimmungen der Schwingungszahl der Atome. . . . .	76
5. Mehratomige Stoffe . . . . .	79
6. Molekulargewichtsbestimmung bei kristallisierten Stoffen. . . . .	81
<b>M. v. Smoluchowski, Gültigkeitsgrenzen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie</b> . . . . .	87
I. Zusammenhang der statistischen Mechanik mit dem zweiten Hauptsatz: § 1—4. . . . .	89
II. Schwankungen § 5—6. . . . .	96
III. Die maximale Abweichung vom Normalzustande für eine bestimmte Zeit § 7—9 . . . . .	100
IV. Irreversible Vorgänge im Lichte der statistischen Mechanik. Wiederkehrzeit § 10—15. . . . .	103
V. Formulierung des zweiten Hauptsatzes mit Rücksicht auf die Widersprüche. Die Unmöglichkeit der Konstruktion eines Perpetuum mobile zweiter Art § 16—21 . . . . .	115
<b>A. Sommerfeld, Probleme der freien Weglänge</b> . . . . .	123
I. Abschnitt. Behandlung der einatomigen Gase nach der Quantentheorie. . . . .	125
1. Allgemeine Annahmen und Bezeichnungen . . . . .	125
2. Energie und Entropie des Gases. . . . .	128

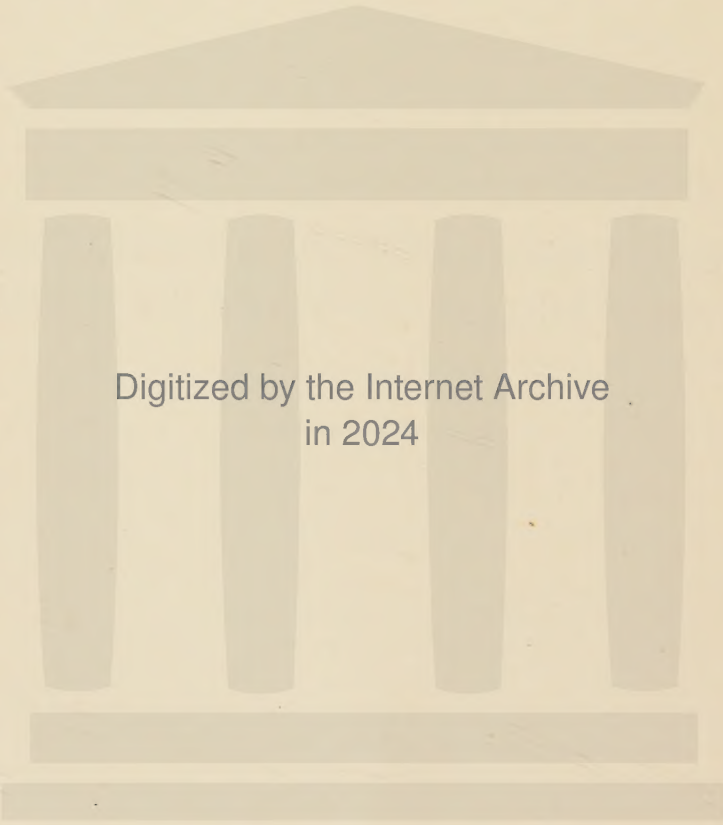


	Seite
3. Ermittlung der wahrscheinlichsten Verteilung . . . . .	129
4. Energie und Druck, Zusammenhang mit der Kinetik . . . . .	131
5. Näherungen für hohe Temperaturen . . . . .	132
6. Näherungen für tiefe Temperaturen . . . . .	134
7. Vergleich mit der Erfahrung und mit der vorhandenen Literatur . . . . .	136
8. Verbesserungsversuche. Nullpunktsenergie, freie Weglänge, Dispersion der Schallgeschwindigkeit . . . . .	138
<b>II. Abschnitt. Methodisches über die Einführung und Benutzung der freien Weglänge in der Gastheorie.</b>	
1. Definition der freien Weglänge durch ein Absorptionsgesetz . . . . .	147
2. Allgemeine Gleichung für den Transport $\mathcal{G}$ einer Größe $G$ . . . . .	148
3. Provisorische Art der Mittelbildung . . . . .	151
4. Das gastheoretische Analogon zum Wiedemann-Franz'schen Gesetz . . . . .	153
5. Genauere Berechnung des Reibungskoeffizienten . . . . .	156
6. Genauere Berechnung des Wärmeleitungskoeffizienten . . . . .	158
7. Über die Notwendigkeit, die Maxwellsche Verteilung zu modifizieren . . . . .	160
8. Zwei verschiedene Auffassungen der Transportgleichung. Schlußbemerkungen . . . . .	163
Bemerkung von W. H. Keesom: Über die Größe der Energieelemente für ein ideales einatomiges Gas . . . . .	166
<b>H. A. Lorentz, Anwendung der kinetischen Theorien auf Elektronenbewegung . . . . .</b>	<b>167</b>
1. Annahme über die Intensität der Wärmebewegung der Elektronen . . . . .	169
2. Präzisierung der zugrunde gelegten weiteren Annahmen . . . . .	171
3. Phänomenologische Gleichungen für den Wärmestrom und für den elektrischen Strom. Die aus dem zweiten Hauptsatze folgende Bedingung zwischen den eingeführten Koeffizienten . . . . .	174
4. Einführung der Elektronen. Grundgleichung zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	177
5. Berechnung dieser Verteilung. Verifikation der vom zweiten Hauptsatze geforderten Bedingung . . . . .	184
6. Weitere Probleme: Diamagnetismus, Elektrizitätsbewegung als Folge einer mechanischen Beschleunigung, Eindringungstiefe einer statischen Ladung, Anziehung einer elementaren Ladung durch einen benachbarten Leiter . . . . .	188
<b>H. Kamerlingh-Onnes und W. H. Keesom, Über die Translationsenergie in einatomigen Gasen beim absoluten Nullpunkt . . . . .</b>	<b>193</b>
<b>W. H. Keesom, Über die Anwendung der Quantentheorie auf die Theorie der freien Elektronen in Metallen . . . . .</b>	<b>194</b>

DIE GEGENWÄRTIGE BEDEUTUNG DER QUANTEN-  
HYPOTHESE FÜR DIE KINETISCHE GASTHEORIE

VON

MAX PLANCK



Digitized by the Internet Archive  
in 2024



## I. Erläuterung und Begrenzung des Themas.

Wenn ich es unternehme, zu den hier in Göttingen veranstalteten Vorträgen aus dem Gebiet der kinetischen Theorie der Materie einen Beitrag zu liefern, indem ich die gegenwärtige Bedeutung der Quantenhypothese für die kinetische Gastheorie zum Gegenstand der Besprechung mache, so möchte ich schon durch die Formulierung meines Themas zum Ausdruck bringen, daß es mir ferne liegt, eine abschließende Theorie der zu betrachtenden Vorgänge entwickeln zu wollen, etwa von derjenigen Vollständigkeit und Abrundung, wie sie die kinetische Gastheorie in ihrer seitherigen Entwicklung allmählich angenommen hat. Denn in diesem Punkte kann die Quantenhypothese mit der klassischen Theorie bis jetzt noch lange nicht konkurrieren. Was ihr der genannten Theorie gegenüber Existenzberechtigung verleiht, ist allein der Umstand, daß sie gewissen neuerdings festgestellten Erfahrungstat-sachen, welche den Resultaten der klassischen Theorie direkt wider-sprechen, nach allen Richtungen gerecht zu werden verspricht, während es bisher an jeglichem einigermaßen aussichtsvollen Versuch mangelt, ohne Einführung von Quanten das gleiche zu leisten.

Die Quantenhypothese ist entstanden auf dem Gebiete der Wärme-strahlung. Sie steht aber, nach den übereinstimmenden und stets deut-licher sprechenden Resultaten der Arbeiten verschiedener Forscher, im Begriff, auch für die Gesetze der materiellen Vorgänge, die chemischen nicht ausgeschlossen, eine tiefere Bedeutung zu gewinnen. Daß man schon in der elementaren Molekularkinetik mit der klassischen Theorie nicht auskommt, sei an einem einfachen Beispiel erläutert. Nach den neueren im Nernstschen Laboratorium ausgeführten Messungen nimmt die Wärmekapazität aller bisher untersuchten kondensierten (festen oder flüssigen) Körper mit abnehmender Temperatur  $T$  unbegrenzt ab, und zwar bei genügender Annäherung an den absoluten Nullpunkt in viel schnellerem Maße als die Temperatur selber. Wie wäre dies Resultat nach der klassischen Theorie zu erklären? Nach einem bekannten Satze derselben verteilt sich im Zustand des thermodynamischen Gleich-gewichts die Gesamtenergie eines Körpers zu gleichen Teilen auf alle einzelnen Freiheitsgrade, d. h. auf alle voneinander unabhängigen Vari-abeln, welche im Ausdruck der Energie quadratisch vorkommen, und zwar so, daß auf jeden Freiheitsgrad der Energiebetrag  $\frac{1}{2}kT$  entfällt. ( $k$  absolute Gaskonstante, bezogen auf wirkliche Moleküle, nicht auf Grammmoleküle.)

Danach wäre die Wärmekapazität eines Körpers bei konstantem Volumen direkt gleich der Anzahl seiner Freiheitsgrade, multipliziert mit  $\frac{k}{2}$ . Die Abnahme der Wärmekapazität mit abnehmender Temperatur würde also nur durch eine Abnahme der Zahl der Freiheitsgrade erklärt werden können, indem etwa bei der Abkühlung die Atome teilweise zu starren Komplexen zusammentreten, die sich nur als Ganzes bewegen können, so daß beim absoluten Nullpunkt der Temperatur der ganze Körper einen einzigen starren Atomkomplex bildet. Es läßt sich auch weiter leicht einsehen, daß man durch Einführung eines passenden Gesetzes für diese Komplexbildung jeder gemessenen Abhängigkeit der Wärmekapazität von der Temperatur Rechnung tragen kann; man braucht offenbar nur die Anzahl der Freiheitsgrade gleich dem Quotienten aus der gesamten Wärmeenergie  $E$  und dem auf jeden Freiheitsgrad entfallenden Energiebetrag  $\frac{1}{2}kT$  zu setzen, wobei  $E$  als empirische Funktion der Temperatur  $T$  betrachtet werden kann.

Ich habe mich eine Zeitlang bemüht, auf der Grundlage der chemischen Massenwirkung ein möglichst einfaches Gesetz für eine solche Komplexbildung aufzufinden, welches mit den Messungen im Einklang ist, jedoch ohne nennenswerten Erfolg. Aber auch abgesehen von dieser Schwierigkeit scheinen anderweitige gewichtige Gründe direkt gegen die Komplexbildung zu sprechen, z. B. der Umstand, daß ein fester Körper auch beim Nullpunkt der Temperatur eine endliche Kompressibilität besitzt, was doch nicht der Fall sein dürfte, wenn in ihm alle Freiheitsgrade abgestorben wären, oder die Tatsache, daß ein Metall beim absoluten Nullpunkt der Temperatur ein sehr gutes galvanisches Leitungsvermögen aufweist, was doch ebenfalls auf das Vorhandensein von Freiheitsgraden hindeutet, welche nach der klassischen Theorie notwendig einen Beitrag zur spezifischen Wärme liefern müßten.

Aus der geschilderten Schwierigkeit, die tief im Wesen der klassischen Theorie wurzelt, scheint es nur einen einzigen Ausweg zu geben, allerdings von sehr radikaler Art, nämlich, daß, wenn die *Materie* sich nicht zu starren Komplexen zusammenballt, dies bei der *Energie* der Fall ist; und damit gelangen wir zur „Quantenhypothese“. Suchen wir zunächst ihren Inhalt möglichst umfassend und zugleich möglichst bündig zu formulieren. Vollständig befriedigend wäre wohl nur eine rein dynamische Formulierung, welche ein bestimmtes Elementargesetz ausspricht, dem alle Wirkungen zwischen Atomen, Elektronen, elektrodynamischen Wellen gehorchen. Das ist die Richtung, in der sich verschiedene Arbeiten von A. Sommerfeld bewegen. Bis die definitive Fassung eines solchen dynamischen Gesetzes geglückt ist, scheint es mir sicherer, sich auf eine statistische Formulierung der Quantenhypothese zu beschränken, und diese wird sich am passendsten an die beiden

Hauptsätze der Thermodynamik anschließen, speziell an den zweiten Hauptsatz, da doch das Temperaturproblem mit der Quantenhypothese aufs engste verwandt ist.

Eine statistische Formulierung der Quantenhypothese, welche außer den Gesetzen der Wärmestrahlung auch das von Nernst aufgestellte Wärmetheorem in seiner vollen Allgemeinheit umfaßt, läßt sich folgendermaßen geben: Einem jeden bestimmten Zustand eines physikalischen Systems ist eine bestimmte ganze Zahl  $W$  zugeordnet, derart, daß die Entropie des Zustandes:

$$(1) \quad S = k \ln W \quad (> 0).$$

Man kann, im Anschluß an die Boltzmannsche Definition des Entropiebegriffes, die Zahl  $W$  die thermodynamische Wahrscheinlichkeit des Zustandes nennen, zum Unterschied von der mathematischen Wahrscheinlichkeit, die durch einen echten Bruch dargestellt wird.

Für einen einzelnen materiellen Punkt, einen starren Körper, überhaupt für jeden im absoluten, „mikroskopischen“ Sinn definierten Zustand eines physikalischen Systems ist  $W = 1$ , und der zweite Hauptsatz verliert seine Bedeutung. Damit  $W > 1$ , muß der Zustand im „makroskopischen“ Sinn, d. h. nur durch gewisse Mittelwerte, definiert sein.

Die Frage, durch welches Verfahren man die Größe von  $W$  in jedem einzelnen Falle findet, bildet das Hauptproblem der Quantenhypothese in ihrer Anwendung auf die Thermodynamik. Dasselbe konnte bisher nur für spezielle Fälle gelöst werden. Wenn einmal die allgemeine Lösung gefunden sein wird, so werden sich höchstwahrscheinlich auch noch andere, vielleicht zweckmäßigere Formulierungen als die hier gegebene aufstellen lassen. Bis jetzt aber ist mir keine einzige Fassung der Quantenhypothese bekannt, welche es an Allgemeinheit und an Zuverlässigkeit mit der obigen aufnehmen kann.

Die Grundlagen für die Berechnung der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit  $W$  eines im makroskopischen Sinn gegebenen physikalischen Zustandes von  $N$  gleichartigen Molekülen bzw. Oszillatoren sind schon von Boltzmann in seiner Gastheorie angegeben worden. Die charakteristische dabei auftretende Schwierigkeit liegt darin, daß es sich stets darum handelt, aus gewissen gegebenen *stetig* veränderlichen Größen (Lagen, Momenten) eine bestimmte ganze Zahl, also eine *unstetig* veränderliche Größe, abzuleiten. Boltzmann hat diese Schwierigkeit überwunden, indem er den „Zustandsraum“, der die ganze Mannigfaltigkeit aller möglichen Zustände eines Moleküls umfaßt und der daher ebensoviel Dimensionen aufweist, als für jedes Molekül unabhängige Variable vorhanden sind, in bestimmte endliche, mikroskopisch große, makroskopisch kleine Elementargebiete von gleichem Rauminhalt zerlegt denkt, und die Wahrscheinlichkeit  $W$  des gegebenen Zustandes gleichsetzt der Anzahl aller derjenigen Verteilungsarten der  $N$  Mole-



küle auf die vorhandenen Elementargebiete, durch welche der gegebene Zustand realisiert werden kann. Während aber bei Boltzmann, in der klassischen Theorie, die Einteilung des Zustandsraumes in die Elementargebiete gleicher Wahrscheinlichkeit nur einen mathematischen Kunstgriff darstellt, da die Größe eines Elementargebiets gar keine physikalische Bedeutung besitzt und in dem Ausdruck (1) der Entropie sich nur durch eine belanglose additive Konstante geltend macht, ist in der Quantenhypothese die Größe des Elementargebiets eine ganz bestimmte, und zwar, wie man leicht sehen kann, der Dimension nach eine gewisse Potenz eines Wirkungsquantums [ $\text{erg} \times \text{sec}$ ]. Denn nur hierdurch kann es möglich werden, daß  $W$  einen ganz bestimmten Wert annimmt. Mag nun eine solche Festsetzung vom physikalischen Standpunkt aus von vornherein noch so sonderbar erscheinen, — das einzige Mittel, über ihre Bedeutung und ihre Zulässigkeit ein abschließendes Urteil zu gewinnen, besteht darin, ihre Konsequenzen zu erproben, und zwar einerseits auf theoretischem, andererseits auf experimentellem Gebiete.

Indem ich mich anschicke, zu einer derartigen Untersuchung einen Beitrag zu liefern, werde ich mich auf einen sehr einfachen Fall beschränken, nämlich auf die Betrachtung eines *idealen einatomigen* Gases. Nicht als ob die Quantenhypothese nicht auch schon auf nichtideale und mehratomige Gase Anwendung gefunden hätte — ich nenne hier nur die Arbeiten von Bjerrum, Sackur, Tetrode, Einstein. Aber die Fragen, die bei diesen erweiterten Anwendungen auftauchen, sind so neu, so mannigfach, so schwierig, und auch bei den Anhängern der Quantenhypothese gehen die Ansichten über einzelne Punkte oft noch so bedenklich auseinander, daß es zurzeit kaum möglich erscheint, hier überhaupt in einem völlig unzweideutigen Sinne von der Quantenhypothese zu sprechen. Die nach meiner Meinung wichtigste dieser Fragen werde ich am Schluß meines Vortrages berühren. Für jetzt möchte ich nur den genannten prinzipiell einfachsten Fall herausgreifen, weil man hier verhältnismäßig noch am klarsten sehen kann; und ich glaube dies um so eher tun zu dürfen, als bei den folgenden Vorträgen dieser Woche noch Gelegenheit genug geboten sein dürfte, auf Einzelheiten theoretischer wie experimenteller Natur einzugehen. Zunächst liegt mir daran, dasjenige, was die Quantenhypothese über das thermodynamische Verhalten eines idealen einatomigen Gases auszusagen vermag, den entsprechenden Resultaten der klassischen Theorie gegenüberzustellen. Die letztere hat für die Entropie eines aus  $N$  gleichartigen Atomen bestehenden idealen Gases den Ausdruck geliefert:

$$(2) \quad S = kN \left\{ \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \text{const.} \right\}$$

Hier ist  $p$  der Druck,  $\frac{5}{2}k$  ist die Atomwärme bei konstantem Druck, und die const. bleibt unbestimmt.

Die Quantenhypothese dagegen führt, auf dem vorher geschilderten Wege, zu folgendem Ausdruck der Entropie:

$$(3) \quad S = kN \left\{ \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \left[ (2\pi em)^{\frac{3}{2}} \frac{k^{\frac{5}{2}} N}{G} \right] \right\}.$$

Hier ist  $e$  die Basis der natürlichen Logarithmen,  $m$  die Atommasse, und  $G$  die Größe des Elementargebiets der Wahrscheinlichkeit. Da der Zustand eines Gasatoms durch sechs Variable bedingt wird, nämlich die drei Koordinaten  $x, y, z$  und die drei Momente  $\xi, \eta, \zeta$ , so besitzt der Zustandsraum des Atoms sechs Dimensionen, und das Elementargebiet der Wahrscheinlichkeit wird ausgedrückt durch das sechsfache Integral:

$$(4) \quad G = \int dx \cdot dy \cdot dz \cdot d\xi \cdot d\eta \cdot d\zeta.$$

Damit diese Größe, wie es die Quantenhypothese verlangt, einen bestimmten Wert besitzt, müssen natürlich die Grenzen des Integrals ganz bestimmte sein, und es ist für die Theorie eine Aufgabe von fundamentaler Wichtigkeit, von der physikalischen Bedeutung dieser Grenzen näher Rechenschaft zu geben. Vielleicht können die folgenden Bemerkungen dazu etwas beitragen.

Zunächst versteht es sich, daß die absoluten Koordinaten  $x, y, z$  eines einzelnen Atoms überhaupt keine physikalische Bedeutung besitzen, und daß daher eine Angabe der absoluten Grenzen von  $x, y, z$  physikalisch sinnlos wäre. Mit anderen Worten: Das Elementargebiet  $G$  bezieht sich nicht auf ein einzelnes Atom, sondern mindestens auf die Kombination zweier Atome. Denken wir uns also das eine der beiden Atome im Koordinatenanfangspunkt ruhend, das andere im Zustandsraum herumgeführt mit veränderlichen Koordinaten  $x, y, z$  und  $\xi, \eta, \zeta$ , dann läßt sich sehr wohl ein Zustandsgebiet um den Anfangspunkt abgegrenzt denken, welchem eine bestimmte physikalische Bedeutung zukommt, und welches die bestimmte Größe  $G$  besitzt. Die Grenze dieses Gebiets wäre eine „Hyperfläche“, etwa von der Form:

$$(5) \quad f(r, q, \vartheta) = 0,$$

wo  $r$  die Entfernung des bewegten Atoms vom ruhenden Atom,  $q$  seine Geschwindigkeit,  $\vartheta$  den Winkel zwischen den Richtungen  $r$  und  $q$  bedeutet:

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad m^2 q^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$$

$$\cos \vartheta = \frac{x\xi + y\eta + z\zeta}{mqr}.$$

Die Hyperfläche könnte durch die Eigenschaft charakterisiert sein, daß sie die Grenze angibt zwischen zwei ganz verschiedenen Typen von Bewegungen, die das bewegliche Atom unter der Einwirkung des ruhend

gedachten Atoms nach den Gesetzen der Quantendynamik ausführen kann. Dann würde das Gebiet  $G$  eine verallgemeinerte „Wirkungssphäre“ des im Anfangspunkt ruhenden Atoms vorstellen.

Noch ein besonderer Umstand scheint zugunsten der geschilderten Auffassung zu sprechen. Um  $G$  durch Integration von (4) berechnen zu können, muß man sich ein gewisses Atom in den Koordinatenanfangspunkt gelegt denken. Diese Operation ist aber auf  $N$ -fache Weise ausführbar, je nachdem man von den  $N$  vorhandenen Atomen eines oder das andere zu dieser Rechnung heranzieht. Infolgedessen ergibt sich

$$(6) \quad G = N \cdot g,$$

wo  $g$  nicht mehr von der Gesamtzahl  $N$  der Atome abhängt.

Zu ganz demselben Schluß führt die Betrachtung des Ausdrucks (3) der Entropie, da doch die Größe in der Klammer nur vom inneren Zustand des Gases, nicht aber von der Molekühlzahl abhängen kann.

Hier offenbart sich ein charakteristischer Gegensatz gegen die Verhältnisse bei den Oszillatoren, die in der Theorie der Wärmestrahlung benutzt werden. Diese üben keine direkten Wirkungen aufeinander aus, infolgedessen ist ihr Zustand nicht von ihrer gegenseitigen Lage abhängig, ihre relativen Koordinaten haben keinerlei Einfluß auf die Größe des Elementargebiets, und deshalb ist das Elementargebiet nicht proportional ihrer Anzahl.

Die Entropie bestimmt bekanntlich das ganze thermodynamische Verhalten einer Substanz, soweit nur Gleichgewichtszustände in Frage kommen. Da nun die Ausdrücke (2) und (3) der Entropie sich nur durch die Bedeutung der additiven Konstanten unterscheiden, so folgt, daß der Unterschied der Quantenhypothese von der klassischen Theorie überall da verschwindet, wo es sich nur um Temperatur- und Druckänderungen des Gases handelt, aber immer dann zur Geltung kommt, wenn das Gas seinen Aggregatzustand oder seinen chemischen Zustand ändert, und daß dabei die additive Konstante in (3), welche der Nernstschen chemischen Konstanten entspricht, eine charakteristische Bedeutung gewinnt. Ehe wir zur Besprechung derselben übergehen, möge noch eine Frage erörtert werden, welche der Quantenhypothese auf den ersten Anblick eine gewisse Schwierigkeit bereitet: Was wird aus der Entropie eines idealen Gases, wenn die Temperatur  $T$  unbegrenzt abnimmt?

Es könnte nämlich scheinen, daß nach (3) für  $T = 0$   $S = -\infty$  wird, was in direkten Widerspruch zu Gleichung (1) treten würde, wonach  $S$  wesentlich positiv ist.

Die Lösung dieses scheinbaren Widerspruches beruht darauf, daß, wenn die Formel (3) überhaupt gültig ist,  $p$  bei unbegrenzt abnehmendem  $T$  nicht konstant bleiben kann, sondern ebenfalls, und zwar viel



stärker abnehmen muß als  $T$ . Auch wenn man bei abnehmender Temperatur das Volumen konstant hält, wird stets ein Punkt erreicht werden, in welchem die Formel (3) für die Entropie, und damit die idealen Gasgesetze, ihre Gültigkeit verlieren.

Definiert man nämlich, wie es bisher gewöhnlich geschieht, den idealen Gaszustand als einen thermodynamisch stabilen Zustand, für den die Entropie durch den Ausdruck (2) oder (3) dargestellt wird, so versteht sich, daß in einem idealen Gas der Druck  $p$  kleiner ist als der Sättigungsdruck  $p_s$  bei der nämlichen Temperatur. Berechnen wir also zunächst den letzteren.

Für das Gleichgewicht einer gasförmigen und einer kondensierten Phase liefert der zweite Hauptsatz die Beziehung:

$$(7) \quad S_g - S_c = \frac{Q}{T},$$

wenn  $S_g$  und  $S_c$  die Entropien der beiden Phasen,  $Q$  die Verdampfungswärme bedeutet. Damit das Gas auch im Sättigungszustand sich wie ein ideales verhält, muß die Temperatur hinreichend *tief* genommen werden. Auf diesen Fall beschränken sich daher alle folgenden Betrachtungen.

Dann läßt sich  $S_g$  durch den Ausdruck (3) ersetzen, während  $S_c$  dagegen verschwindend klein ist, nämlich proportional  $T^3$ . Andererseits ist die Verdampfungswärme, nach steigenden Potenzen der Temperatur entwickelt, für tiefe Temperaturen:

$$(8) \quad Q = N \cdot \left\{ r_0 + \left( \frac{dr}{dT} \right)_0 T \right\},$$

wobei  $r_0$  die Verdampfungswärme eines Atoms beim Temperatur-Nullpunkt bezeichnet. Für  $\left( \frac{dr}{dT} \right)_0$  kann man die Differenz der Atomwärmen bei konstantem Druck im gasförmigen und kondensierten Zustand setzen, also:

$$(9) \quad \left( \frac{dr}{dT} \right)_0 = \frac{5}{2} k,$$

da die Atomwärme im kondensierten Zustand wie die dritte Potenz der absoluten Temperatur verschwindet.

Die Kombination der Gleichungen (3), (6), (7), (8), (9) ergibt für den Sättigungsdruck  $p_s$  eines idealen Gases bei tiefen Temperaturen:

$$(10) \quad \ln p_s = -\frac{r_0}{kT} + \frac{5}{2} \ln T + \ln \left\{ (2\pi m)^{\frac{3}{2}} \frac{k^{\frac{5}{2}}}{e g} \right\}.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich die oben gestellte Frage nach der Entropie eines idealen Gases beim absoluten Nullpunkt der Temperatur beantworten. Denn da  $p < p_s$ , so folgt aus (3):

$$S > N \left( \frac{r_0}{T} + \frac{5}{2} k \right)$$

und für  $T = 0$ :

$$S = +\infty.$$

Bei der Formulierung des Nernstschen Wärmetheorems ist also zu beachten, daß die Entropie eines chemisch homogenen Körpers beim Temperatur-Nullpunkt nur dann verschwindet, wenn er sich im kondensierten Zustand, nicht aber, wenn er sich im idealen Gaszustand befindet. Für die (thermodynamisch instabilen) Zwischenzustände kann die Entropie jeden Wert zwischen 0 und  $\infty$  annehmen, und dementsprechend kann die Atomwärme bei konstantem Druck jeden Wert zwischen 0 und  $\frac{5}{2}k$  besitzen.

Die Gleichung (10), welche den engen Zusammenhang der Nernstschen chemischen Konstanten mit dem Elementargebiet  $g$  der Wahrscheinlichkeit zeigt, liefert eine sehr direkte Methode zur Messung dieser für das thermodynamische und chemische Verhalten des Gases charakteristischen Größe. Aus (4) und (6) erkennt man unmittelbar, daß  $g$  von der Dimension ist:  $[\text{erg} \cdot \text{sec}]^3$ .

O. Sackur und H. Tetrode haben aus den bisher vorliegenden Messungen, namentlich an Argon und Quecksilber, den Schluß gezogen, daß  $g = h^3$ , wenn  $h$  das aus der Wärmestrahlung abgeleitete universelle Wirkungsquantum, etwa  $6,4 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$  bezeichnet. Falls diese Folgerung sich bewähren sollte, falls auch nur  $g$  sich als unabhängig erweisen sollte von der Natur des Gases und nur durch einen konstanten Zahlenfaktor von  $h^3$  verschieden, so wäre damit ein Resultat von so fundamentaler Bedeutung für die ganze Thermodynamik und Affinitätslehre gewonnen, daß ich hier einen besonderen Appell richten möchte an alle diejenigen, welche dazu in der Lage sind, derartige Messungen auszuführen oder zu veranlassen, damit diese prinzipielle Frage möglichst bald und möglichst gründlich zur Entscheidung kommt. Ihre Lösung, sei es in dem einen oder in dem anderen Sinne, wird in erster Linie dazu beitragen, der weiteren Entwicklung der Quantenhypothese auf dem Gebiete der kinetischen Theorie der Materie Richtung und Ziele zu weisen.

## II. Emissionsgesetz der Verdampfung.

In unseren bisherigen Betrachtungen spielt die für die Dampfdruckformel (10) charakteristische Konstante  $g$  bzw.  $h$  nur eine statistische Rolle, nämlich die eines Elementargebiets der Wahrscheinlichkeit. Um ihre dynamische Bedeutung aufzudecken, ist ein näheres Eingehen auf die physikalischen Vorgänge nötig, welche bei der Verdampfung wirksam sind, und dazu kann uns eine Überlegung dienen, die derjenigen einigermaßen ähnlich ist, durch welche die Energieverteilung im Normalspektrum der strahlenden Wärme in Beziehung gebracht wird zu dem Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers. Betrachten wir nämlich den Gleichgewichtszustand eines gesättigten einatomigen Dampfes in Berührung mit seinem Kondensat. Wird die Temperatur genügend

tief genommen, so dürfen wir den Dampf als ideales Gas behandeln und kennen dann für jede Temperatur die Dichte und die Geschwindigkeitsverteilung der Atome. Wegen des thermodynamischen Gleichgewichts ist dann die Anzahl der aus dem Gasraum kommenden, auf die Oberfläche des kondensierten Körpers treffenden Gasatome genau gleich der Anzahl der in derselben Zeit von dem kondensierten Körper ausgehenden, in den Gasraum hineintliegenden Atome, und zwar nicht nur im ganzen, sondern für jede einzelne Richtung und für jede einzelne Geschwindigkeit; denn sonst würde in dem Gasraum die stationäre Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung nicht dauernd aufrechterhalten bleiben. Da wir nun den Geschwindigkeitszustand im Gasraum kennen, sind wir in der Lage, daraus einen Schluß zu ziehen auf das Gesetz, nach welchem die Atome von dem kondensierten Körper emittiert werden, allerdings unter einer Voraussetzung, deren Formulierung wir bis zur Ausführung unserer Rechnung aufschieben.

Denken wir uns also zunächst ein makroskopisches Volumenelement  $dV$  inmitten des Gasraumes. Die Anzahl der in ihm vorhandenen Atome mit einer Geschwindigkeit zwischen  $q$  und  $q + dq$  ist dann nach dem Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz:

$$(11) \quad \frac{dV}{V} \cdot \alpha q^2 e^{-\beta q^2} dq.$$

Hier sind die Konstanten  $\alpha$  und  $\beta$  bestimmt durch die beiden Bedingungen, daß erstens die Gesamtzahl aller Atome im Volumen  $V$  gleich  $N$  ist, und daß zweitens der Mittelwert der kinetischen Energie:

$$\frac{1}{2} m \overline{q^2} = \frac{3}{2} kT.$$

Daraus ergibt sich die obige Zahl (11) gleich:

$$(12) \quad \frac{dV}{V} \cdot N \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} q^2 e^{-\frac{1}{2} \frac{mq^2}{kT}} \cdot dq.$$

Von diesen im Volumenelement  $dV$  vorhandenen Atomen fliegen innerhalb der Richtung eines Elementarkegels von der Öffnung  $d\Omega$  ebenso viele, als man durch Multiplikation von (12) mit  $\frac{d\Omega}{4\pi}$  erhält, und daraus hinwiederum ergibt sich die Zahl der in der Zeit  $dt$  durch irgendein Flächenelement  $d\sigma$  des Gasraums fliegenden Atome für das betrachtete Geschwindigkeitsintervall, wenn der Elementarkegel  $d\Omega$  den Winkel  $\vartheta$  mit der Normalen von  $d\sigma$  bildet:

$$(13) \quad \frac{N}{V} \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} q^3 \cdot e^{-\frac{mq^2}{2kT}} dq \cos \vartheta \cdot d\sigma \cdot d\Omega \cdot dt.$$

Nun ist nach den Gasgesetzen

$$V = \frac{N' T}{p},$$



und der Sättigungsdruck  $p$  ist, wenn die Temperatur hinreichend tief genommen wird, durch (10) gegeben. Dann wird aus (13):

$$(14) \quad \frac{m^3 q^3}{g} \cdot e^{-\frac{m q^2}{2 k T} - \frac{r_0}{k T} - 1} \cdot dq \cdot \cos \vartheta \cdot d\sigma \cdot d\Omega \cdot dt,$$

ein Ausdruck, in welchem außer den unabhängigen Variablen die Temperatur  $T$  als einziger veränderlicher Parameter vorkommt, wie es dem Sättigungszustand entspricht.

Jetzt wollen wir die Voraussetzung einführen, daß zwischen Gas und Kondensat eine Fläche  $\sigma$  gelegt werden kann, welche die doppelte Eigenschaft besitzt, daß erstens auf der einen, oberen Seite der Fläche das Gas sich vollkommen ideal verhält, und daß zweitens alle Atome, die von der Gasseite auf die Fläche treffen, von dem kondensierten Körper aufgefangen werden, daß also kein Atom durch die Fläche direkt zurückreflektiert wird. Je tiefer die Temperatur genommen wird, desto besser wird sich die genannte Voraussetzung erfüllen lassen.

Dann stellt der Ausdruck (14) zugleich das *Emissionsgesetz der Verdampfung* dar, d. h. die absolute Zahl der durch ein Flächenelement  $d\sigma$  des kondensierten Körpers in den benachbarten Raum emittierten Atome, für das Zeitelement  $dt$  und das Geschwindigkeitsintervall zwischen  $q$  und  $q + dq$ , in der Richtung eines Elementarkegels  $d\Omega$ , der den Winkel  $\vartheta$  mit der Normalen von  $d\sigma$  bildet. Dies Gesetz beansprucht Gültigkeit nur für tiefe Temperaturen, aber für beliebige kleine und große Werte der Geschwindigkeit  $q$ . Sein Bau ist insofern von bemerkenswerter Einfachheit, als die Temperatur nur im Nenner des Exponenten auftritt und auch die multiplikative Konstante eine sehr einfache Form besitzt. Die Verdampfungswärme  $r_0$  im Exponenten deutet auf die Arbeit hin, die beim Austritt eines Atoms aus der kondensierten Phase zu leisten ist. Unter diesen Umständen erscheint der Gedanke nicht aussichtslos, eine direkte dynamische Begründung des abgeleiteten Emissionsgesetzes (14) auf Grund der Vorstellungen der Quantenhypothese zu versuchen.

### III. Zur kinetischen Theorie kondensierter einatomiger Körper.

Indem wir uns an eine Ausführung des geschilderten Planes machen, möchte ich von vornherein besonders betonen, daß es sich hier nur um eine provisorische Skizze handeln kann, da zu einer genaueren Ausarbeitung die erforderlichen physikalischen Grundlagen vorläufig noch fehlen. Aber es dürfte doch von prinzipiellem Interesse sein, einen Weg näher ins Auge zu fassen, der eine Aussicht auf die Erreichung des angestrebten Zieles zu eröffnen scheint.

Fragen wir uns zunächst, durch welche physikalischen Vorgänge die durch das Gesetz (14) dargestellte Atomemission durch die Oberfläche eines kondensierten Körpers zustande kommt, so kann die Antwort nur lauten: Dadurch, daß fortwährend und überall, im ganzen Innern des Körpers, einige Atome vorübergehend hohe Geschwindigkeiten erlangen. Ist ein solches Atom der Oberfläche hinreichend nahe, so kann es kommen, daß seine Geschwindigkeit es befähigt, den Körper dauernd zu verlassen. Die Energie dieser Geschwindigkeit aber kann nur aus der Wärmeenergie des Körpers stammen, und von der Wärmeenergie eines kondensierten Körpers besitzen wir, gerade für tiefe Temperaturen, durch die Untersuchungen von P. Debye, sowie von M. Born und Th. von Kármán eine ganz bestimmte wohl begründete Vorstellung. Bezeichnen wir nämlich mit  $f(\nu) \cdot d\nu$  die Anzahl der voneinander unabhängigen Eigenschwingungen des Körpers, welche zwischen den Schwingungszahlen  $\nu$  und  $\nu + d\nu$  liegen, so ist die Wärmeenergie des Körpers im Sinne der Quantenhypothese:

$$(15) \quad \int_0^{\infty} \left( \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} + \text{const.} \right) f(\nu) d\nu.$$

Da wegen der Endlichkeit der Atomzahl auch die Gesamtzahl der Eigenschwingungen eine endliche ist, so versteht sich, daß die Funktion  $f(\nu)$  für alle Werte von  $\nu > \nu_{\max}$  gleich Null ist.

Für hinreichend tiefe Temperaturen, um die allein es sich hier handelt, kann man setzen:

$$(16) \quad f(\nu) d\nu = 12\pi \frac{V}{c_m^3} \nu^2 d\nu,$$

wo  $V$  das Volumen des Körpers,  $c_m$  einen Mittelwert für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elastischer Wellen bedeutet.

Die additive Konstante in (15), die nicht explizite von der Temperatur, wohl aber möglicherweise von der Schwingungszahl  $\nu$  abhängt, besitzt keinen Einfluß auf die Wärmekapazität des Körpers, wenigstens solange die Eigenschwingungen konstant bleiben, sie ist daher bisher gewöhnlich unbeachtet geblieben und  $=0$  gesetzt worden. Aber sobald es sich, wie hier, um ein näheres Eingehen auf die Natur der Schwingungsvorgänge handelt, muß man eine Entscheidung über den Wert der Konstanten treffen, und dies ist ein Punkt, in welchem, auch unter den Anhängern der Quantenhypothese, die Ansichten noch weit auseinandergehen. Als allgemein anerkannt darf nur gelten, daß die eingeklammerte Größe in (15) als der zeitliche Mittelwert der Schwingungsenergie von der Schwingungszahl  $\nu$  aufzufassen ist, oder, was auf dasselbe hinauskommt, als der räumliche Mittelwert der Energien aller  $f(\nu) d\nu$  in dem Intervall zwischen  $\nu$  und  $\nu + d\nu$  liegenden Schwingungen.

Aber welches der wirkliche Wert der Schwingungsenergie einer bestimmten Schwingungszahl  $\nu$  in einem bestimmten Zeitpunkt ist, das wird sehr verschieden beurteilt. Nach einigen ist die Energie einer jeden Schwingung in einem bestimmten Augenblick immer ein ganzes Vielfaches von  $h\nu$ ; danach könnte die Energie sich also immer nur sprungweise ändern. Andere nehmen an, daß die Energie einer Schwingung sich zwar stetig ändern könne, in zunehmendem wie in abnehmendem Sinne, daß sie aber stets oberhalb eines bestimmten Minimalwerts ( $h\nu$  oder  $\frac{h\nu}{2}$ ) bleiben müsse. Ich selber bin zu dem Resultate gelangt, daß die Energie einer bestimmten periodischen Schwingung jeden beliebigen Wert annehmen kann, von 0 bis  $\infty$ , daß sie aber nur im Wachsen sich stetig ändert, im Abnehmen dagegen Sprünge macht, und zwar immer nur von einem ganzen Vielfachen von  $h\nu$  bis Null herab. Diese Vorstellung, die ich auch der Ableitung des Strahlungsgesetzes zugrunde gelegt habe, und die dazu geführt hat, der Konstanten in (15) den Wert  $\frac{h\nu}{2}$  zu geben, werde ich im folgenden weiter zu benutzen mir erlauben. Nach ihr ist die Anzahl derjenigen unter den  $f(\nu)d\nu$  Schwingungen, deren Energie in einem bestimmten Augenblick zwischen den ganzen Vielfachen  $(n-1)h\nu$  und  $nh\nu$  des Energieelements  $h\nu$  liegt:

$$(17) \quad f(\nu)d\nu \cdot \left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right) \cdot e^{-\frac{n h \nu}{kT}}.$$

Der Sprung, den dieser Ausdruck erfährt, wenn die ganze Zahl  $n$  um eine Einheit fortschreitet, rührt daher, daß die Schwingungsenergie einerseits durch Absorption stetig und gleichmäßig wächst, andererseits aber bei Überschreitung des kritischen Wertes  $nh\nu$  möglicherweise auf Null herabsinkt, nämlich dann, wenn Emission stattfindet.

Wir wollen nun den folgenden Betrachtungen die Hypothese zugrunde legen, daß im Falle jeder Emission stets eins der schwingenden Atome fortgeschleudert wird, und daß dabei die ganze im Augenblick der Emission vorhandene Schwingungsenergie in kinetische Energie des fortfliegenden Atoms verwandelt wird, also:

$$(18) \quad \frac{1}{2} m q^2 = n h \nu.$$

Wenn man den Einzelheiten dieses Schwingungs- und Emissionsvorganges näher treten will, wird man zunächst auf die Frage nach der Lokalisation der Schwingungsenergie geführt. Hier dürfte vielleicht die folgende Überlegung nützlich sein.

Bei der theoretischen Ableitung der Funktion  $f(\nu)$ , welche die Verteilung der Eigenschwingungen des Körpers auf die verschiedenen Gebiete des Spektrums angibt, nimmt man stets an, daß an jeder Schwingung  $\nu$  alle Atome des Körpers beteiligt sind. Dieser allgemeinste und daher zuverlässigste Ansatz ist für eine weiter ins einzelne

gehende physikalische Verwertung unbrauchbar, weil die einigermaßen voneinander entfernten Atome in keinerlei direkter Wechselwirkung miteinander stehen. Daher kommt auch einer einzelnen Schwingung  $\nu$  des Wärmespektrums überhaupt keine physikalische Bedeutung zu, genau ebenso, wie eine einzelne Partialschwingung in derjenigen Fourierschen Reihe, welche die Schwingungen eines Wärmestrahls während eines gehörig langen Zeitraums darstellt, keinerlei physikalische Bedeutung besitzt. Physikalisch reell ist nur die Gesamtheit der Schwingungen  $f(\nu)d\nu$ , welche in einem engen Spektralintervall  $d\nu$  liegen; auf diese Gesamtheit verteilt sich die in (15) dargestellte Schwingungsenergie nach der Quantenhypothese. Statt nun jede einzelne der  $f(\nu)d\nu$  Schwingungen auf alle Atome des Körpers zu beziehen, kann man vom statistischen Standpunkt aus ebensogut, und vom physikalischen Standpunkt aus mit besserem Rechte, das ganze Volumen  $V$  des Körpers eingeteilt denken in  $f(\nu)d\nu$  Raumteile, und alle diese Raumteile als mit der nämlichen Schwingungszahl  $\nu$ , aber inkohärent untereinander schwingend, betrachten. Dann verteilt sich die ganze Schwingungsenergie auf die  $f(\nu)d\nu$  unabhängigen Schwingungen des Körpers genau ebenso wie auf  $f(\nu)d\nu$  unabhängig voneinander schwingende lineare Oszillatoren von der Schwingungszahl  $\nu$ . Diese letztere Anschauung kommt der Natur der Sache jedenfalls erheblich näher.

Die geschilderten Annahmen genügen noch keineswegs, um für die Atomemission durch die Oberfläche des Körpers einen bestimmten Ausdruck abzuleiten, der etwa mit (14) vergleichbar wäre, schon deshalb, weil außer der Häufigkeit der im Innern des Körpers stattfindenden Emissionen auch die Bedingungen, unter denen die abgeschleuderten Atome im Innern wieder aufgefangen werden, dabei jedenfalls eine wesentliche Rolle spielen. Immerhin liegt es nahe, durch eine Art Überschlagsrechnung die Aufstellung eines Ausdrucks zu versuchen, der wenigstens den Anspruch erheben kann, mit (14) proportional zu sein.

Für ein bestimmtes Schwingungsintervall ( $\nu$  bis  $\nu + d\nu$ ) und ein bestimmtes  $n$  wird die Anzahl der in der Zeiteinheit emittierten Atome proportional sein der Anzahl derjenigen Schwingungen, deren Energie in der Zeit 1 den Wert  $n h \nu$  erreicht, also proportional dem Ausdruck (17), dividiert durch die Zeit  $\tau$ , welche vergeht, bis die Energie der Schwingungen durch Absorption von strahlender Wärme um  $h \nu$  gewachsen ist.

Nun ist  $\tau$  proportional  $h \nu$ , und umgekehrt proportional der Strahlungsintensität von der Schwingungszahl  $\nu$ :

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{h \nu^3}{c^2} : (e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1)$$

also

$$(19) \quad \tau \text{ proportional } \frac{1}{\nu^2} (e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1).$$



Daraus ergibt sich für die Häufigkeit der Emissionen bei bestimmten  $\nu$ ,  $d\nu$  und bestimmtem  $n$  durch Division von (17) durch (19) und Substitution von (16), wenn man noch für  $V$  den Wert

$$\lambda_m^3 = \frac{c_m^3}{\nu^3}$$

einsetzt, der Proportionalitätsausdruck:

$$(20) \quad \nu d\nu \cdot e^{-\frac{n h \nu}{k T}}.$$

Frägt man nun nach der Anzahl der Atome, welche mit einer Geschwindigkeit, die zwischen  $q$  und  $q + dq$  liegt, abgeschleudert werden, so ist zunächst in (20) für  $\nu$  der aus (18) folgende Wert in  $q$  einzusetzen, und dementsprechend für  $d\nu$  der Wert:

$$d\nu = \frac{m q dq}{n h}.$$

Dies ergibt für die Atomemission bei bestimmtem  $n$ :

$$\frac{1}{2} \frac{m q^2}{n h} \cdot \frac{m q dq}{n h} \cdot e^{-\frac{m q^2}{2 k T}},$$

und wenn man über  $n$  von 1 bis  $\infty$  summiert, für die gesamte Atomemission zwischen  $q$  und  $q + dq$  in der Zeiteinheit:

$$(21) \quad \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{9} + \dots \right) \frac{m^2 q^3}{h^2} \cdot e^{-\frac{m q^2}{2 k T}} dq.$$

Bedenkt man, daß dieser Ausdruck in seiner Abhängigkeit von  $q$  und von  $T$  genau dem Emissionsgesetz (14) entspricht, während der Proportionalitätsfaktor immerhin eine gewisse Ähnlichkeit mit dem dortigen aufweist, besonders wenn man  $q$  mit  $h^3$  identifiziert, so erscheint die Vermutung nicht unberechtigt, daß es gelingen könnte, bei quantitativer Ausführung des angedeuteten Gedankenganges zu einer vollständigen Ableitung jenes Emissionsgesetzes zu gelangen, und damit die statistische Begründung durch eine dynamische zu ersetzen.

Freilich ist zur vollständigen Sicherstellung einer derartigen Deduktion noch manches Problem zu lösen, vor allem das schon oben erwähnte: *Kann die Energie einer periodischen Schwingung beliebige Werte annehmen, oder ist sie von vornherein an irgendeine Beschränkung gebunden?* Je nach der Beantwortung dieser Frage wird die genauere Untersuchung der Wärmeenergie eines Körpers in ganz verschiedene Bahnen gelenkt.

Aller Wahrscheinlichkeit nach wird es noch lange dauern, bis die Quantenhypothese in stande sein wird, in bezug auf die geschlossene Formulierung ihrer Sätze es mit der klassischen Theorie aufzunehmen. Aber bei der gegenwärtigen Sachlage kann man nun einmal an ihr nicht vorübergehen, ohne eine Fülle von Tatsachen zu ignorieren, und daraus folgt, daß der Weg zu ihrer gedeihlichen Weiterentwicklung gesucht werden muß und auch gefunden werden wird.

ZUSTANDSGLEICHUNG  
UND QUANTENHYPOTHESE MIT EINEM ANHANG  
ÜBER WÄRMELEITUNG

VON

**P. DEBYE**



Es ist heutzutage unzweifelhaft, daß die Lehren der statistischen Mechanik nur für den Grenzfall hoher Temperaturen mit den Ergebnissen des Experiments im Einklange sind. Sie führen nur zu Grenzesetzen, welche oft schon bei mittleren und stets bei tieferen Temperaturen auch keine angenäherte Gültigkeit mehr beanspruchen können. Für einen einzigen Spezialfall, nämlich nur für solche Systeme, welche rein periodische Schwingungen auszuführen imstande sind, besitzen wir in der Planckschen Quantenformel einen wohl vollkommen genauen Ausdruck für die mittlere Energie eines solchen Gebildes als Funktion von Schwingungszahl und Temperatur. Zwar war der betreffende Ausdruck ursprünglich mit Rücksicht auf die Bedürfnisse der Theorie der schwarzen Strahlung nur für einen einfachen Dipol aufgestellt, welcher elektromagnetische Strahlung aussendet. Die Entwicklung, welche die experimentellen und theoretischen Untersuchungen über den Verlauf der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur in den letzten Jahren aufzuweisen haben, deutet indessen mit großer Bestimmtheit auf eine universelle Gültigkeit jenes Planckschen Ausdruckes für Eigenschwingungen allgemeinsten Art. Dasselbe gilt nicht allein für den Energieausdruck, sondern auch für die damit unmittelbar zusammenhängenden Formeln für die Entropie, freie Energie usw. der betreffenden Gebilde.

Vorläufig allerdings ist das eben Gesagte noch nicht ohne jede Beschränkung gültig. Experimentell geprüft wurde eigentlich nicht der Energieausdruck selbst, sondern sein Differentialquotient nach der Temperatur, der allein für den Verlauf der spezifischen Wärme maßgebend ist. So kommt es, daß ohne Entscheidungsmöglichkeit mittels Messungen über spezifische Wärme zwei Energieausdrücke nebeneinander mit etwa gleicher Berechtigung existieren können. Der eine, der ältere, entspricht einer vollständig quantenhaften Verteilung der Energie und verlangt im absoluten Nullpunkt auch ein Verschwinden der Energie, der andere dagegen, ebenfalls von Planck herrührend, unterscheidet sich von dem ersteren durch eine additive Konstante, welche der neuerdings durch die Arbeit von Einstein und Stern in den Vordergrund des Interesses gerückten Nullpunktsenergie entspricht. Inzwischen hat sich in der Untersuchung der Intensitätsverteilung von Röntgeninterferenzen, nach Friedrich-Knipping-Laue erzeugt, ein neues, verhältnismäßig leicht zu handhabendes Mittel ergeben, eine endgültige Entscheidung zwischen den



beiden Formeln zu treffen. Man darf also erwarten, daß in nicht zu ferner Zeit die richtige Formel auf experimentellem Wege ausgewählt werden kann.

Wenn damit nun auch die Frage für schwingungsfähige Systeme gelöst sein wird, so kann dieses von einem allgemeineren Standpunkte aus doch nur als erster Schritt betrachtet werden. Die Hauptfrage jeder statistischen Theorie bezieht sich nämlich auf die Aufstellung der Zustandsgleichung des untersuchten Gebildes im Sinne der Thermodynamik. Diese Frage wurde von der statistischen Mechanik in außerordentlich eleganter, wie wir jetzt wissen, allerdings nicht durchweg richtiger Weise gelöst. War das mechanische Bild, das man sich von dem Körper zu machen hatte, bekannt, dann genügte die Ausrechnung eines vollständig bestimmten Integrals, des Zustandsintegrals, um sofort einen Ausdruck für die freie Energie aufzustellen und damit alle Fragen, welche die Thermodynamik weiter stellen konnte, zu lösen. Von einer solchen allgemeinen Methode sind wir in der Quantentheorie noch weit entfernt. Nur in dem einen, oben besprochenen Spezialfall eines Gebildes, welches reine Eigenschwingungen auszuführen imstande ist, kann eine allgemeine Methode zur Berechnung der freien Energie angegeben werden, welche sehr große Ähnlichkeit mit der von der statistischen Mechanik geforderten hat. Auch hier genügt die Berechnung eines Zustandsintegrals, das nur in der Definition von dem Zustandsintegral der statistischen Mechanik abweicht und sonst genau in derselben Weise zu behandeln ist. Aber für die einfachste Frage auf diesem Gebiete, für die Berechnung der Zustandsgleichung eines festen Körpers nämlich, ist streng genommen die Methode nicht mehr anwendbar. Allerdings werden wir sehen, daß es durch einen Kunstgriff gelingt, eine erste Näherung zu erzwingen, welche dann die gesuchte Zustandsgleichung für tiefe Temperaturen liefert. Auch zeigt sich, daß die Formeln praktisch meistens noch bis zu ziemlich hohen Temperaturen anwendbar sind, aber es ist keine Frage, daß man damit an der Grenze der bisherigen theoretischen Möglichkeit angelangt ist.

Wir werden im folgenden Gelegenheit haben, auf eine mögliche Erweiterung in einem besonders einfachen Falle näher einzugehen. Der Hauptsache nach aber werden wir versuchen, den bisher gesicherten Bestand der Quantenhypothese möglichst weitgehend in Anwendung zu bringen, um eine Zustandsgleichung des festen Zustandes zu erreichen. In dieser Richtung hat insbesondere Grüneisen schon mit Erfolg gearbeitet.<sup>1)</sup> Ich glaube aber durch die folgenden Überlegungen einen Beitrag liefern zu können zu einem systematischen

<sup>1)</sup> Für die Literaturzitate kann ich jetzt verweisen auf: E. Grüneisen, Molekulartheorie der festen Körper, Deuxième Conseil de physique Solvay, Bruxelles 1913.

Ausbau des betreffenden Gebietes, welches allem Anscheine nach von ebenso einfachen Gesetzen beherrscht wird wie der ideale Gaszustand und deshalb als zweiter Grenzfall auch entsprechender Beachtung wert ist.

Die Gastheorie hat bekanntlich nun nicht allein eine Rolle gespielt bei der Ableitung des Boyle-Mariotteschen Gesetzes, sondern es gelang auch, und zwar unter Zugrundelegung derselben Vorstellungen, Maxwell, über die innere Reibung und über die Wärmeleitung Klarheit zu schaffen. Dasselbe können wir mit Recht von der molekularen Theorie der festen Körper verlangen. Insbesondere harren noch immer die schönen Ergebnisse von Eucken über die Wärmeleitung von Krystallen und amorphen Körpern einer Erklärung. Wir werden im folgenden versuchen, wenigstens andeutungsweise, in das Wesen dieser Gesetze einzudringen in der Überzeugung, daß das Bild, welches wir von einem festen Körper machen, in allem Wesentlichen der Wirklichkeit entspricht.

### § 1. Die Bewegung eines asymmetrischen Oszillators.

Wollen wir den Zustand eines festen Körpers beschreiben, dann genügt es bekanntlich vollständig, eines der verschiedenen thermodynamischen Potentiale zu kennen. Es wird deshalb im folgenden unsere Aufgabe sein, eines dieser Potentiale, wofür wir die freie Energie  $F$  von Helmholtz wählen, zu berechnen. Praktisch zerfallen die Angaben, welche wir über den Körper zu machen gewohnt sind, und welche beide aus dem Ausdruck für  $F$  folgen, in zwei. Erstens, und dieser Aussage hat beim festen Körper bis jetzt das Hauptinteresse gegolten, kann man die Energie als Funktion von Volumen und Temperatur bestimmen. Diese Aufgabe ist durch die bekannten Formeln für die spezifische Wärme als in erster Näherung gelöst zu betrachten. Wir wollen die betreffende Beziehung mit dem Namen „kalorische Zustandsgleichung“ belegen. In ihrer einfachsten bekannten Form verbindet sie die Energie mit der absoluten Temperatur und ergibt eine Unabhängigkeit derselben vom Volumen.

Beim festen Körper interessiert erst an zweiter Stelle die Zustandsgleichung im gewöhnlichen Sinne, d. h. die Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur. Als solche ist der bekannte Grüneisensche Satz zu betrachten über den Zusammenhang des Ausdehnungskoeffizienten mit der spezifischen Wärme, mit dem wir uns im folgenden noch zu beschäftigen haben werden.

Vor allem aber muß darüber Klarheit geschaffen werden, wie es kommt, daß auch ein fester Körper unter konstantem Druck, ebenso wie ein Gas auf eine Erhöhung seiner mittleren Energie reagiert mit

einer Vergrößerung seines Volumens. Damit die Ursache dieser Ausdehnung in möglichst einfacher Weise hervortritt, wollen wir zunächst anknüpfen an ein sehr einfaches System von einem Freiheitsgrad, bestehend aus einer Masse  $m$ , welche an eine Ruhelage  $x = 0$  gebunden ist durch Kräfte, welche aus einer potentiellen Energie  $\Phi(x)$  abgeleitet werden können. Mit Rücksicht auf den Zweck dieser Überlegungen zur Erklärung der Ausdehnung werden wir von  $\Phi(x)$  voraussetzen, daß es nur in erster Näherung durch  $\frac{f}{2}x^2$  ersetzt werden kann und daß im allgemeinen  $\Phi(x)$  entwickelbar ist in der Form

$$(1) \quad \Phi(x) = \frac{f}{2}x^2 + \frac{g}{3}x^3 + \dots$$

In zweiter Näherung ist also die betreffende potentielle Energie unsymmetrisch mit Bezug auf den Punkt  $x = 0$ .

Wir fragen nach der Bewegung der Masse  $m$ . Ihre Bewegungsgleichung lautet

$$(2) \quad m\ddot{x} + \frac{d\Phi}{dx} = m\ddot{x} + fx + gx^2 + \dots = 0.$$

Zwar ist es bekanntlich ohne weiteres möglich, die Lösung in Integralform anzugeben, wir wollen uns aber mit einer Näherung begnügen, welche als direkte Illustration zu dem Grüneisenschen Satze dienen kann.

Ist die mittlere Energie der Bewegung klein, dann kann in erster Näherung das Glied  $gx^2$  außer Betracht gelassen werden, und man bekommt für  $x$  die bekannte Darstellung

$$(3) \quad x = A \cos(\omega t - \alpha),$$

wenn  $A$  und  $\alpha$  Konstanten bedeuten und

$$\omega = \sqrt{\frac{f}{m}}$$

die Schwingungszahl in  $2\pi$  sec. ist.

Um eine zweite Näherung zu erhalten, setzen wir diesen Ausdruck für  $x$  in das Glied  $gx^2$  ein und haben dann  $x$  zu bestimmen aus der Gleichung:

$$m\ddot{x} + fx = -gA^2 \cos^2(\omega t - \alpha) = -\frac{gA^2}{2} - \frac{gA^2}{2} \cos 2(\omega t - \alpha).$$

Daraus folgt dann für  $x$  in zweiter Näherung die Darstellung

$$(3') \quad x = A \cos(\omega t - \alpha) - \frac{gA^2}{2f} + \frac{gA^2}{6f} \cos 2(\omega t - \alpha).$$

Von Interesse ist für uns allein der mittlere Wert des Abstandes vom Nullpunkt, den wir  $x$  nennen wollen. Aus (3') erhalten wir dafür

$$(4) \quad \bar{x} = -\frac{gA^2}{2f},$$

andererseits können wir aber nach (3) das Quadrat der Amplitude ersetzen durch die Energie  $U$  des schwingenden Systems. Da nämlich

$$U = f \frac{A^2}{2}$$

ist (berechnet als Summe von potentieller und kinetischer Energie), so können wir die mittlere Ausweichung  $\bar{x}$  auch schreiben:

$$(4') \quad \bar{x} = -\frac{g}{f^2} U.$$

Daß mit zunehmender Amplitude eine Verlagerung des Schwingungsmittelpunktes nach negativen Werten von  $x$  stattfindet, kann natürlich bei der unsymmetrischen Bindung nicht wundernehmen. Aber die Rechnung lehrt mehr. Sie zeigt, daß diese Verlagerung in erster Näherung proportional der Energie der schwingenden Masse ist. Dieser Satz entspricht durchaus der Grüneisenschen Beziehung, er läßt sich, wie wir das noch zeigen wollen, im wesentlichen unverändert auch auf ein System von Atomen, d. h. auf einen festen Körper übertragen. Ebenso aber, wie hier ein endlicher Wert von  $g$  durchaus notwendig ist, damit überhaupt eine mittlere einseitige Verlagerung auftritt, wäre beim festen Körper eine Ausdehnung durch die Wärmebewegung unmöglich, wenn seine Atome bei jeder beliebigen Amplitude stets reine Schwingungen von unveränderlicher Schwingungszahl ausführen würden. Soll eine Ausdehnung verständlich sein, dann geht das nur dadurch, daß eine erzwungene Annäherung der Atome aneinander in zweiter Näherung eine größere Kraft erfordert als eine gleich große durch äußere Kräfte hervorgerufene Entfernung derselben voneinander. Bekanntlich liegen die Verhältnisse aber in Wirklichkeit genau dementsprechend, denn es nimmt die Kompressibilität mit steigendem Druck stets ab. Wollen wir also eine Zustandsgleichung für den festen Zustand erhalten, dann müssen wir durchaus auf diese Effekte zweiter Ordnung achten, welche in dem oben besprochenen einfachen Falle durch den Faktor  $g$  gemessen werden. Zugleich wird es uns indessen klar, daß wir zu dieser Berechnung keinen vollständig bekannten Weg gehen können, denn wir werden dadurch gezwungen, Systeme in den Kreis unserer Betrachtungen zu ziehen, welche streng genommen keine rein periodischen Schwingungen auszuführen imstande sind. Für letztere allein aber gelten die Planckschen Formeln unverändert. Inwiefern es möglich ist, dennoch wenigstens in erster Näherung die betreffenden Formeln zu benutzen, wollen wir zunächst wieder für den eben besprochenen einfachen Fall verfolgen.



## § 2. Die freie Energie eines asymmetrischen Oszillators für hohe Temperaturen.

Wir betrachten eine große Anzahl asymmetrischer Oszillatoren der oben definierten Art und setzen fest, daß wir den thermodynamischen Zustand dieses Systems als bekannt ansehen wollen, wenn die mittlere Entfernung  $\bar{x}$  von der Ruhelage und die Temperatur  $T$  gegeben ist. Diese Entfernung  $\bar{x}$  spielt dann die entsprechende Rolle, wie die Volumenzunahme eines wirklichen festen Körpers. Ist nun die mittlere freie Energie  $F$  eines Oszillators bekannt, als Funktion von  $\bar{x}$  und  $T$ , dann folgt in bekannter Weise für die Kraft  $X$ , deren Arbeit bei einer Verschiebung  $d\bar{x}$  sich zu  $X d\bar{x}$  berechnen läßt, die Beziehung

$$(5) \quad X = \frac{\partial F}{\partial \bar{x}}.$$

Für die Entropie  $S$  und die Energie  $U$  hat man entsprechend

$$(5') \quad S = - \frac{\partial F}{\partial T} \quad \text{und} \quad U = F - T \frac{\partial F}{\partial T}.$$

Zur Berechnung der Funktion  $F$  gibt die statistische Mechanik eine sehr einfache Vorschrift. Kennt man nämlich die Energie  $\varepsilon$  eines Systems als Funktion der Koordinaten  $q$  und der zugehörigen Impulse  $p$ , dann hat man nur das Zustandsintegral

$$(6) \quad Z = \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dq \dots dp \dots$$

zu berechnen, erstreckt über alle möglichen Werte der  $q$  und  $p$ , wobei  $k$  die Boltzmannsche Konstante ( $k = 1,35 \cdot 10^{-16}$  erg) ist. Aus  $Z$  folgt dann die freie Energie  $F$  sofort nach der Formel

$$(7) \quad F = -kT \log Z.$$

Wir wollen uns zunächst auf hohe Temperaturen beschränken, bei denen man die statistische Mechanik noch ohne Fehler anwenden darf. Für unseren Fall verläuft dann die Rechnung folgendermaßen. Wäre der Oszillator in Ruhe und hätte man ihn durch eine Kraft  $K$  um die Strecke  $x$  aus der Ruhelage entfernt, dann müßte diese Kraft den Wert haben

$$(8) \quad K = \left[ \frac{d\Phi}{dx} \right]_{x=\bar{x}} = f\bar{x} + g\bar{x}^2 + \dots$$

Wegen der Wärmebewegung werden nun um diese neue Gleichgewichtslage  $x = \bar{x}$  Schwankungen auftreten, welche wir der Größe nach messen wollen durch eine Koordinate

$$q = x - \bar{x}.$$

Die potentielle Energie der Masse  $m$ , welche sich im Abstände  $\bar{x} + q$  befindet unter der gleichzeitigen Einwirkung der inneren aus dem Potential  $\Phi$  ableitbaren Kräfte und aus der äußeren Kraft  $K$ , ergibt sich dann zu

$$\begin{aligned} & \frac{f}{2} (x + q)^2 + \frac{g}{3} (x + q)^3 - Kq \\ &= \left( \frac{f}{2} x^2 + \frac{g}{3} x^3 \right) + q^2 \left( \frac{f}{2} + gx \right) + \frac{g}{3} q^3 \end{aligned}$$

mit Rücksicht auf die Definitionsgleichung (8) für  $K$ . Andererseits ist die kinetische Energie

$$\frac{p^2}{2m},$$

wenn  $p$  die Impulskoordinate  $m\dot{q}$  bedeutet, so daß im Zustandsintegral für  $\varepsilon$  der Wert

$$(9) \quad \varepsilon = \left( \frac{f}{2} \bar{x}^2 + \frac{g}{3} \bar{x}^3 \right) + \frac{q^2}{2} (f + 2gx) + \frac{g}{3} q^3 + \frac{p^2}{2m}$$

zu substituieren ist.

Jetzt führen wir eine Vernachlässigung ein, indem wir das dritte Glied dieses Ausdruckes gegen die zwei ersten Glieder streichen. Das bedeutet also, daß wir die Bewegung um die neue Gleichgewichtslage als rein periodische Bewegung behandeln, die nur dadurch von der Bewegung um die natürliche Gleichgewichtslage abweicht, daß die quasielastische Kraft jetzt gemessen wird durch den Ausdruck

$$f + 2g\bar{x}$$

und also von der mittleren Verschiebung  $\bar{x}$  abhängig geworden ist.

Mit dieser Vernachlässigung nimmt das Zustandsintegral  $Z$  die Form an

$$Z = e^{-\frac{1}{kT} \left( \frac{f}{2} \bar{x}^2 + \frac{g}{3} \bar{x}^3 \right)} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dq dp e^{-\frac{1}{kT} \left( \frac{f + 2g\bar{x}}{2} q^2 + \frac{p^2}{2m} \right)},$$

das ausgerechnet ergibt

$$(10) \quad Z = e^{-\frac{1}{kT} \left( \frac{f}{2} \bar{x}^2 + \frac{g}{3} \bar{x}^3 \right)} 2\pi kT \sqrt{\frac{m}{f + 2g\bar{x}}}.$$

Unter Weglassung einer belanglosen additiven linearen Funktion der absoluten Temperatur  $T$  folgt somit aus (7) für die freie Energie der Ausdruck

$$(11) \quad F = \left( \frac{f}{2} \bar{x}^2 + \frac{g}{3} \bar{x}^3 \right) - kT \log \frac{T}{v_1}.$$

Dabei haben wir

$$\sqrt{\frac{m}{f + 2gx}} = \frac{1}{2\pi v_1}$$

gesetzt, indem wir in bekannter Weise mit  $\nu_1$  die Schwingungszahl um die neue Gleichgewichtslage bezeichnen. Nennen wir noch die Schwingungszahl, welche zu kleinen Bewegungen um die ursprüngliche Gleichgewichtslage gehört,  $\nu_0$ , dann ist

$$2\pi\nu_0 = \sqrt{\frac{f}{m}}$$

und wir können in erster Näherung  $\nu_1$  aus  $\nu_0$  und  $\bar{x}$  berechnen nach der Formel:

$$(12) \quad \nu_1 = \nu_0 \sqrt{1 + \frac{2g}{f}\bar{x}} = \nu_0 \left(1 + \frac{g}{f}\bar{x}\right).$$

Zunächst zeigen wir, daß die für  $F$  gefundene Form vollständig im Einklange ist mit dem Resultat des § 1.

Aus (11) folgt nämlich mit Rücksicht auf die Gleichung (5)

$$X = \frac{\partial F}{\partial \bar{x}} = f\bar{x} + g\bar{x}^2 + \frac{kT}{\nu_1} \frac{d\nu_1}{d\bar{x}},$$

wofür wir nach (12) in erster Näherung auch schreiben können

$$(13) \quad X = f\bar{x} + g\bar{x}^2 + \frac{g}{f}kT \cong f\bar{x} + \frac{g}{f}kT.$$

Diese Gleichung spielt die Rolle der gewöhnlichen Zustandsgleichung, indem sie die Kraft  $X$  zu der Verschiebung  $\bar{x}$  und der Temperatur  $T$  in Beziehung setzt. Wirkt überhaupt keine äußere Kraft, dann muß die mittlere Verschiebung  $\bar{x}$  für alle Temperaturen so beschaffen sein, daß sie der Gleichung (13) mit verschwindendem rechten Gliede genügt, d. h. es wird

$$\bar{x} = -\frac{g}{f^2}kT.$$

Da nun bekanntlich  $kT$  die mittlere Energie des Oszillators darstellt, wie das übrigens aus (13) mit Rücksicht auf die zweite der Gleichungen (5') ebenfalls in erster Näherung folgt, ist das Resultat vollständig identisch mit dem, was wir im vorigen Paragraphen fanden und was dort durch die Gleichung (4') ausgedrückt wird.

Von besonderem Interesse ist für uns weiterhin die Tatsache, daß es auf dem eben befolgten Wege gelingt, ein System, das eigentlich keine rein periodischen Schwingungen auszuführen vermag, dennoch so zu behandeln, als ob das durchaus der Fall wäre. Die einzige Änderung, welche man anzubringen hat, besteht darin, daß man die Schwingungszahl  $\nu$  nicht mehr als konstante unveränderliche Zahl ansehen darf. Freilich ist die Methode nur eine Näherungsmethode, und darf man, wie die Vernachlässigungen zeigen, nicht erwarten, auch für intensive Wärmebewegungen noch gültige Resultate zu erreichen, aber die Methode entspricht einer durchaus konsequenten

sukzessiven Näherung und hat den Vorteil, ohne weiteres auch in den bisher bekannten Teil der Quantentheorie eingereiht werden zu können.

### § 3. Die Berechnung der freien Energie für beliebige Temperaturen.

Da wir bis jetzt die Methode zur Berechnung der freien Energie der statistischen Mechanik entnommen haben, konnten wir für die mittlere Energie eines Oszillators nur den der Gleichverteilung entsprechenden Wert  $kT$  finden. Wir wissen, daß derselbe sicher unrichtig ist, und können mit Rücksicht auf die Quantentheorie die Ursache nur finden in einer unstatthafter Methode zur Berechnung der freien Energie. Was wir zu ändern haben, ist nicht der Zusammenhang zwischen freier Energie und Zustandsintegral, sondern nur die Definition des letzteren.

Blieben wir vorläufig noch bei unserm System von einem Freiheitsgrad, dessen Bewegungszustand definiert ist durch eine Lagenkoordinate  $q$  und eine Impulskoordinate  $p$ , dann können wir das Resultat der Quantentheorie in ihrer ursprünglichen Form folgendermaßen charakterisieren:

*Zeichnet man in der  $q - p$ -Ebene Kurven konstanter Energie, so daß jede folgende einen um  $h$  größeren Flächeninhalt hat als die vorhergehende, dann ist für die Berechnung der Verteilungsfunktion die Gesamtheit der Punkte jeder dieser Kurven mit dem Gewichte 1 und alle anderen Punkte der Ebene mit dem Gewichte 0 zu rechnen.*

Die Größe  $h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec.}$  bedeutet dabei das Plancksche elementare Wirkungsquantum, während die Kurven konstanter Energie bei einem Oszillator Ellipsen sind.

Die im obigen Satze gegebene Vorschrift, welche sich ja (für die Berechnung der Energie von periodischen Schwingungen) glänzend bewährt hat, läßt sich nun ohne weiteres verwenden zur Umgestaltung des Zustandsintegrals. Haben wir ein einfaches schwingungsfähiges System mit der Schwingungszahl  $\nu$ , dann berechnet man leicht, daß zur  $n^{\text{ten}}$  Ellipse der Energiewert  $\varepsilon_n = nh\nu$  gehört. Beachtet man dann weiterhin, daß der Zwischenraum zwischen den Ellipsen nicht mitzurechnen ist und jeder Ellipse dasselbe Gewicht 1 entspricht, so bekommt man an Stelle des Zustandsintegrals (6) die „Zustandssumme“

$$(14) \quad Z = \sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} = \sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-n \frac{h\nu}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}.$$



Die Bestimmungsgleichung (7) für  $F$  dagegen bleibt nach wie vor erhalten, so daß auch jetzt

$$(15) \quad F = -kT \log Z$$

gesetzt werden kann.

Verwenden wir jetzt noch die neue Form der Zustandssumme zur Berechnung der freien Energie des asymmetrischen Oszillators.

Die Überlegungen des vorigen Paragraphen haben ergeben, daß auch in diesem Falle wenigstens in erster Näherung das System betrachtet werden kann als einfaches schwingendes System im obigen Sinne, vorausgesetzt, daß man die Bewegung rechnet von der neuen Gleichgewichtslage  $\bar{x}$  aus und die Schwingungszahl  $\nu_1$  nach (12) von  $\bar{x}$  abhängig macht. Mit Rücksicht auf (9) haben wir jetzt für  $\varepsilon_n$  zu substituieren

$$\varepsilon_n = \frac{f}{2} \bar{x}^2 + \frac{g}{3} \bar{x}^3 + n h \nu_1,$$

vorausgesetzt, daß wir auch hier wieder das Glied  $\frac{g}{3} \bar{x}^3$  vernachlässigen. Damit wird dann nach (14)

$$Z = \sum_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} = e^{-\frac{1}{kT} \left( \frac{f}{2} \bar{x}^2 + \frac{g}{3} \bar{x}^3 \right)} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h \nu_1}{kT}}},$$

und es folgt nach (15) für die freie Energie  $F$  der Ausdruck:

$$(16) \quad F = \frac{f}{2} \bar{x}^2 + \frac{g}{3} \bar{x}^3 + kT \log \left( 1 - e^{-\frac{h \nu_1}{kT}} \right).$$

Berechnen wir nun aus (16) die Zustandsgleichung, dann bekommen wir

$$X = \frac{\partial F}{\partial \bar{x}} = f \bar{x} + g \bar{x}^2 + \frac{h}{\frac{h \nu_1}{kT} - 1} \frac{d \nu_1}{d \bar{x}}$$

oder auch

$$(17) \quad X = f \bar{x} + g \bar{x}^2 + \frac{h \nu_0}{\frac{h \nu_1}{kT} - 1} \frac{g}{f} \bar{x}.$$

Bedenkt man, daß in erster Näherung  $g \bar{x}^2$  neben  $f \bar{x}$  vernachlässigt werden kann und man mit gleichem Recht im Nenner  $\nu_1$  durch  $\nu_0$  ersetzen darf, dann lehrt (17), daß für den Fall  $X = 0$  die mittlere Verschiebung  $\bar{x}$  als Funktion der Temperatur zu berechnen ist aus der Gleichung

$$(18) \quad \bar{x} = -\frac{g}{f^2} \frac{h \nu_0}{e^{\frac{h \nu_0}{kT}} - 1}.$$

Dieses ist auch jetzt wieder vollständig im Einklange mit der Gleichung (4) des § 1, denn

$$\frac{h\nu_0}{e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1}$$

ist bekanntlich der von der Quantentheorie geforderte Wert für die mittlere Energie des schwingungsfähigen Systems, sofern man in erster Näherung  $\nu_1$  durch  $\nu_0$  ersetzt. Es liegt nahe, den Satz, welchen wir in diesem Paragraphen dazu benutzten, die freie Energie eines schwingenden Systems so zu berechnen, daß sie der Planckschen Quantenformel entspricht, als allgemeingültig anzusehen. Der Wortlaut hat tatsächlich eine Form, welche dieser Verallgemeinerung in keiner Weise im Wege steht. Schließt man sich diesem Vorschlage an, dann hat man damit eine Methode bekommen, für beliebige Systeme von einem Freiheitsgrad die Wärmeeigenschaften zu berechnen. Der einzige Unterschied, wodurch sich ein solches System für die Rechnung von einem einfachen Oszillator unterscheiden würde, wäre dann der, daß an Stelle der Ellipsen nun anders gestaltete Kurven konstanter Gesamtenergie auftreten würden. Freilich ist dieser Vorschlag wenigstens in gewissem Sinne willkürlich, aber bei dem jetzigen recht unvollkommenen Stande unsrer Kenntnis der Quanten und der Ursache ihres Auftretens scheint es wünschenswert, diese Erweiterung wenn möglich experimentell zu prüfen, um so mehr, als in dieser Weise nicht das veränderliche Energiequantum, sondern das universelle Wirkungsquantum die führende Rolle übernimmt.

#### § 4. Die freie Energie des festen Körpers.

In den vorigen Paragraphen haben wir gezeigt, wie man für ein schwingungsfähiges System von einem Freiheitsgrad die freie Energie berechnen kann und wie diese Rechnung zu übertragen ist auf solche Systeme, welche nicht mehr reine periodische Schwingungen ausführen können. Die charakteristische Eigenschaft solcher Systeme besteht darin, daß die potentielle Energie keine quadratische Funktion der Verschiebung mehr ist; wir konnten feststellen, daß für einen solchen asymmetrischen Oszillator eine Verlagerung des Schwingungsmittelpunktes auftritt, welche in erster Näherung proportional der mittleren Energie des Oszillators ist.

Bekanntlich hat man sich den festen Körper vorzustellen als eine Anordnung von Atomen, welche um ihre Gleichgewichtslage schwingende Bewegungen auszuführen imstande sind. Für die bisherigen Rechnungen über den Temperaturverlauf der spezifischen Wärme genügte es, diese Bewegungen nach der Methode der kleinen Schwingungen zu berechnen und demgemäß die potentielle Energie des Körpers anzusetzen als quadratische Funktion der relativen Atomver-

schiebungen. Man findet dann, daß die Bewegung jedes Atoms dargestellt werden kann als eine Übereinanderlagerung von einer endlichen Zahl Eigenschwingungen, deren Schwingungszahlen  $\nu_1^0, \nu_2^0 \dots \nu_N^0$  das elastische Spektrum bilden und deren Zahl gleich dreimal der Atomzahl  $N$  ist. Alle diese Eigenschwingungen sind vollständig voneinander unabhängig, so daß die Frage nach der Wärmeenergie des Körpers genau so behandelt werden kann, als hätte man zu rechnen mit  $3N$  verschiedener linearer Resonatoren, deren Schwingungszahlen  $\nu_1^0, \nu_2^0, \dots$  bis  $\nu_{3N}^0$  sind. In dieser Weise ist nun aber der Körper doch in gewisser Hinsicht sehr stark idealisiert. So folgt z. B. aus der Unabhängigkeit der Eigenschwingungen voneinander, daß eine einmal angeregte Eigenschwingung ohne Dämpfung weiter bestehen könnte, ohne also ihre Energie, wie es doch tatsächlich der Fall ist, allmählich in Wärmeenergie, d. h. in eine über das ganze elastische Spektrum zerstreute Energie, umzusetzen. Noch eine zweite Eigenschaft würde ein solcher Körper haben, die ihn wesentlich unterscheidet von jedem natürlichen festen Körper: sein Ausdehnungskoeffizient würde für alle Temperaturen den Wert Null haben. Denn wie groß auch die Wärmebewegung ist, ebenso wie ein symmetrischer Oszillator bei jeder Amplitude stets denselben Schwingungsmittelpunkt behält, würde auch der idealisierte feste Körper zwar Schwankungen seines Volumens zeigen, aber diese Schwankungen würden das Nullvolumen ebensooft über- wie unterschreiten. Wollen wir also die tatsächlichen von der Wärmeenergie abhängigen Volumänderungen erklären, dann geht das nur durch Einführung der Annahme, daß eine Annäherung der Atome aneinander einen größeren Energieaufwand erfordert als eine gleich große Entfernung derselben. In diesem Sinne kann also der feste Körper verglichen werden mit dem früher besprochenen asymmetrischen Oszillator. Auch ist die obige Annahme durchaus nicht fremdartig, denn wir wissen ja von jedem festen Körper, daß er eine Abnahme der Kompressibilität mit zunehmendem Druck zeigt, eine Tatsache, welche durchaus als experimenteller Beweis für die supponierten Abweichungen vom Hookeschen Gesetz angesehen werden kann.

Man könnte nun die Kraftwirkung der Atome vervollständigen durch Glieder zweiter Ordnung in den Verschiebungen, um dann von da aus über die Eigenschaften des Körpers näheren Aufschluß zu erlangen. Indessen dieser Weg braucht nicht von Anfang an betreten zu werden. Denken wir uns nämlich die Atome zunächst in vollkommener Ruhe und dehnen dann den Körper durch äußere Kräfte so, daß er z. B. eine Volumzunahme erleidet. Erwärmen wir nun den Körper in diesem Zustande, dann werden die Atome um neue Gleichgewichtslagen ihre Schwingungen auszuführen haben. Ebenso wie beim asymmetrischen Oszillator aber können diese Schwingungen auch

wieder in erster Näherung als reine, periodische Schwingungen angesehen werden, nur mit dem Unterschiede gegen den idealisierten Körper, daß die betreffenden Schwingungszahlen jetzt von der Größe der ursprünglich aufgezwungenen Dehnung abhängen werden. Auch bei dem wirklichen Körper wird man also dieselben Methoden zur Berechnung der freien Energie anwenden können, welche beim idealisierten Körper zum Ziel führen. Man hat nur die Schwingungszahlen der Eigenschwingungen abhängig zu machen von der vorhandenen Dehnung, wobei diese Abhängigkeit in Form einer Potenzentwicklung nach steigenden Potenzen der Dehnung angesetzt werden kann. Allerdings werden so die Koeffizienten dieser Potenzentwicklung nicht zurückgeführt auf die Kräfte, welche zwischen den Atomen wirken, aber dieser Umstand scheint uns bei der geringen Kenntnis, welche wir über diese Kräfte besitzen, eher ein Vorteil als ein Nachteil. Außerdem ist die Zurückführung nachträglich immer noch möglich. Auf alle Fälle sind wir sicher, daß, wie auch die Atomkräfte beschaffen sein mögen, die Potenzentwicklung stets statthaft ist.

In Formeln ausgedrückt, ergeben die obigen Überlegungen folgendes.

Nennen wir das Volumen im absoluten Nullpunkt  $V_0$  und dehnen wir dasselbe durch äußere Kräfte auf den Wert  $V_0 + \Delta$ , dann haben wir damit in dem Körper eine potentielle Energie aufgespeichert, welche sich bei absoluter Ruhe der Atome berechnet zu

$$(19) \quad \frac{\Delta^2}{2\kappa_0 V_0}.$$

Hierbei bedeutet  $\kappa_0$  die Kompressibilität des betreffenden Körpers bei der Temperatur  $T = 0$ .

Um die neue Gleichgewichtslage, welche die Atome einnehmen, werden sie eine schwingende Bewegung ansführen, die ebenso wie beim idealisierten festen Körper zerlegt werden kann in eine Summe von Eigenschwingungen, deren Schwingungszahlen für einen Körper mit der Atomzahl  $N$  gehen werden von  $\nu_1^1$  bis  $\nu_{3N}^1$ . Bekanntlich können wir nun an Stelle der  $3N$  Koordinaten der Atome  $3N$  lineare Kombinationen  $Q_1 \dots Q_{3N}$  einführen, so daß zugleich die potentielle und die kinetische Energie als Summe von Quadraten darstellbar ist. Die zugehörigen Impulskoordinaten seien mit  $P_1 \dots P_{3N}$  bezeichnet, dann hat die Energie  $\varepsilon$  die Form:

$$(20) \quad \varepsilon = \sum_{m=1}^{m=3N} \left( \frac{P_m^2}{2} + 4\pi^2 (\nu_m^1)^2 \frac{Q_m^2}{2} \right).$$

Die Hamiltonschen Gleichungen für die Bewegung werden nämlich in diesem Falle

$$\frac{dQ_m}{dt} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial P_m} = P_m \quad \text{und} \quad \frac{dP_m}{dt} = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial Q_m} = -4\pi^2 (\nu_m^1)^2 Q_m,$$



woraus durch Elimination von  $P_m$  für  $Q_m$  die gewöhnliche Schwingungsgleichung

$$\frac{d^2 Q_m}{dt^2} + 4\pi^2 (\nu_m^1)^2 Q_m = 0$$

resultiert.

Zur Berechnung der im vorigen Paragraphen definierten Zustands-  
summe  $Z$  haben wir zunächst

$$e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = e^{-\frac{1}{kT} \frac{\mathcal{A}^2}{2 \nu_0 V_0}} e^{-\frac{1}{kT} \sum_{m=1}^{m=3N} \left( \frac{P_m^2}{2} + 4\pi^2 (\nu_m^1)^2 \frac{Q_m^2}{2} \right)}$$

zu bilden. Dafür können wir auch schreiben

$$e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = e^{-\frac{1}{kT} \frac{\mathcal{A}^2}{2 \nu_0 V_0}} \prod_{m=1}^{m=3N} e^{-\frac{1}{kT} \left( \frac{P_m^2}{2} + 4\pi^2 (\nu_m^1)^2 \frac{Q_m^2}{2} \right)}$$

und haben dann nachträglich jedes Glied dieses Produktes genau so zu behandeln, wie das im vorigen Paragraph für den linearen Oszillator geschah. Jedes Glied bezieht sich nämlich auf eine reine periodische Eigenschwingung, welche sich in ihrem ganzen Verhalten in nichts von der Schwingung eines Oszillators unterscheidet. An Stelle der einfachen Zustandssumme des § 3 bekommen wir also jetzt die Produktbildung

$$(21) \quad Z = e^{-\frac{1}{kT} \frac{\mathcal{A}^2}{2 \nu_0 V_0}} \prod_{m=1}^{m=3N} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h \nu_m^1}{kT}}}.$$

Für die freie Energie folgt hieraus nach (15)

$$(22) \quad F' = -kT \log Z = \frac{\mathcal{A}^2}{2 \nu_0 V_0} + kT \sum_{m=1}^{m=3N} \log \left( 1 - e^{-\frac{h \nu_m^1}{kT}} \right).$$

Unserer Annahme nach sind in dieser Formel die Schwingungszahlen  $\nu^1$  Funktion der Volumvermehrung  $\mathcal{A}$ .

Eine Vereinfachung der Gleichung (22) erhalten wir dann, wenn der elastische Körper auch hier wieder so konstituiert gedacht wird, wie das sich für einatomige Körper als mit großer Näherung richtig erwiesen hat. So wie bei der Berechnung der spezifischen Wärme ist dann die Anzahl Eigenschwingungen unterhalb einer Grenze  $\nu$  gleich

$$(23) \quad z = 3N \frac{\nu^3}{\nu_{\max}^3},$$

wenn  $\nu_{\max}$  die maximale Schwingungszahl bedeutet. Pro Schwingungszahlenintervall kommen jetzt

$$dz = 9N \frac{\nu^2 d\nu}{\nu_{\max}^3}$$

Schwingungen und wir können demnach für die freie Energie nach (22) auch schreiben:

$$(24) \quad F = \frac{\mathcal{A}^2}{2\kappa_0 V_0} + \frac{9NkT}{(v_{\max}^1)^3} \int_0^{v_{\max}^1} v^2 \log(1 - e^{-\frac{h v}{kT}}) dv.$$

Wir schreiben dabei die Grenzschwingungszahl  $v_{\max}^1$  mit dem Index 1, um anzudeuten, daß sie von der Grenzschwingungszahl  $v_{\max}^0$ , welche bei  $\mathcal{A} = 0$  auftritt, verschieden ist. Auch können wir hier eine für das Verhalten des Körpers charakteristische Temperatur

$$\Theta_1 = \frac{h v_{\max}^1}{k}$$

eingeführen, welche ebenfalls als Funktion von  $\mathcal{A}$  anzusehen ist. Mit dieser Bezeichnungsweise kann an Stelle von (24) auch geschrieben werden:

$$(25) \quad F = \frac{\mathcal{A}^2}{2\kappa_0 V_0} + 9NkT \left( \frac{T}{\Theta_1} \right)^3 \int_0^{\frac{T}{\Theta_1}} \xi^2 \log(1 - e^{-\xi}) d\xi.$$

Wie schon hervorgehoben, werden wir die Beziehung zwischen  $\Theta_1$  und  $\mathcal{A}$  in Form einer Potenzreihe

$$(26) \quad \Theta_1 = \Theta_0 \left[ 1 - a \frac{\mathcal{A}}{V_0} + \frac{b}{2} \frac{\mathcal{A}^2}{V_0^2} + \dots \right]$$

anzusetzen haben, bei der  $\Theta_0$  die charakteristische Temperatur im absoluten Nullpunkt bedeutet und  $a$  und  $b$  Konstanten sind, von denen hauptsächlich  $a$  der für die Ausdehnung maßgebende Zahlenfaktor ist, welcher die Abweichung von der Linearität mißt.

Die Formeln (25) und (26) bilden zusammen eine vollständige Definition der freien Energie eines festen Körpers für den Grenzfall nicht zu hoher Temperaturen, sofern man das Gesetz (23) für die Konstitution des elastischen Spektrums annehmen darf. Der erhaltene Ausdruck für die freie Energie bestimmt die Energie und die Zustandsgleichung des festen Körpers; letztere insbesondere ist analog dem Boyle-Mariotteschen Gesetz als Grenzgesetz anzusehen und ist nicht weniger einfach.

## § 5. Die Zustandsgleichungen des festen Körpers.

In bekannter Weise folgen aus  $F$  der Druck  $p$ , die Energie  $U$  und die Entropie  $S$  durch die Differentiationen:

$$(27) \quad p = - \frac{\partial F}{\partial V} = - \frac{\partial F}{\partial \mathcal{A}}, \quad U = F - T \frac{\partial F}{\partial T}, \quad S = - \frac{\partial F}{\partial T}.$$

Führen wir die vorgeschriebenen Operationen aus und benutzen dabei die Beziehung (26), dann erhalten wir zunächst

$$U = F - T \frac{\partial F}{\partial T} \\ = \frac{\mathcal{A}^2}{2\kappa_0 V_0} + 9 Nk \Theta_1 \left\{ \frac{1}{x} \log(1 - e^{-x}) - \frac{3}{x^4} \int_0^x \xi^2 \log(1 - e^{-\xi}) d\xi \right\},$$

wenn wir vorübergehend zur Abkürzung

$$(28) \quad x = \frac{\Theta_1}{T}$$

setzen.

Eine partielle Integration im letzten Gliede der Klammer vereinfacht diesen Ausdruck noch zu:

$$(29) \quad U = \frac{\mathcal{A}^2}{2\kappa_0 V_0} + \frac{9 Nk \Theta_1}{x^4} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} = \frac{\mathcal{A}^2}{2\kappa_0 V_0} + 9 Nk T \left( \frac{T}{\Theta_1} \right)^3 \int_0^{\frac{T}{\Theta_1}} \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1}.$$

Mit Rücksicht auf (26) ist damit die Energie ausgedrückt als Funktion von  $\mathcal{A}$  und  $T$  und also die kalorische Zustandsgleichung gefunden. Zweitens benutzen wir die erste der Gleichungen (27) zur Berechnung der Zustandsgleichung im gewöhnlichen Sinne. Ausführung der vorgeschriebenen Differentiation ergibt

$$p = - \frac{\partial F}{\partial \mathcal{A}} \\ = - \frac{\mathcal{A}}{\kappa_0 V_0} - 9 Nk \frac{d\Theta_1}{d\mathcal{A}} \left\{ \frac{1}{x} \log(1 - e^{-x}) - \frac{3}{x^4} \int_0^x \xi^2 \log(1 - e^{-\xi}) d\xi \right\},$$

was durch partielle Integration im letzten Gliede der Klammer und Benutzung von (26) übergeht in:

$$(30) \quad p = - \frac{\mathcal{A}}{\kappa_0 V_0} + \frac{1}{V_0} \left( a - b \frac{\mathcal{A}}{V_0} \right) \frac{9 Nk \Theta_0}{x^4} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1},$$

oder auch

$$(30') \quad p = - \frac{\mathcal{A}}{\kappa_0 V_0} + \frac{1}{V_0} \left( a - b \frac{\mathcal{A}}{V_0} \right) 9 Nk \Theta_0 \left( \frac{T}{\Theta_1} \right)^4 \int_0^{\frac{T}{\Theta_1}} \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1}.$$

Daß wir bei diesen Formeln in der Entwicklung (26) noch das Glied mit  $\frac{\mathcal{A}^2}{V_0^2}$  berücksichtigen, ist durchaus nötig, wenn wir z. B. in (30') auch konsequent in bezug auf dasjenige Glied vorgehen wollen, das mit  $\frac{\mathcal{A}}{V_0}$  multipliziert ist. Weiter zu gehen in der Entwicklung schadet nicht allein der Übersichtlichkeit, sondern führt mit großer Wahr-

scheinlichkeit zu unbegründeten Formeln, denn wie wir gesehen haben, kann die Einführung einer mit  $\Delta$  veränderlichen Schwingungszahl nur in erster Näherung die Bewegung der Atome wiedergeben. Die Ausdehnung der Entwicklung bis zum Gliede mit  $\frac{\Delta^2}{V_0^2}$  dürfte bis an die Grenze der Anwendbarkeit unserer Formeln reichen, womit allerdings nicht gesagt sein soll, daß nicht eventuell die Ersetzung der Entwicklung (26) durch eine allgemeinere Funktionsbeziehung einen tieferen Einblick z. B. in den Schmelzerscheinungen liefern könnte. Die von der Waalsche Gleichung, welche im ausgedehnten Maße von einer solchen, streng genommen, unberechtigten Extrapolation Gebrauch macht, zeigt in großartiger Weise, welchen Nutzen man eventuell aus einem solchen Verfahren ziehen kann.

Wir machen hier Gebrauch von der Entwicklung (26), und deshalb ist es konsequent, auch die Formeln für  $U$  und  $p$  als Entwicklungen nach Potenzen von  $\Delta/V_0$  zu benutzen. Führt man diese Entwicklung aus, dann erhält man nach einiger Rechnung aus (29) und (30):

$$(31) \quad \left\{ \begin{aligned} U &= \frac{9 N k T}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} + 9 N k T a \frac{\Delta}{V_0} \left\{ \frac{3}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{x_0}{e^{x_0} - 1} \right\} \\ &+ 9 N k T \frac{\Delta^2}{V_0^2} \left\{ \frac{V_0}{18 x_0 N k T} - \frac{a^2}{2} \frac{x_0^2 e^{x_0}}{(e^{x_0} - 1)^2} - \frac{3 a^2 - b}{2} \frac{x_0}{e^{x_0} - 1} \right. \\ &\quad \left. + \frac{12 a^2 - 3 b}{2} \frac{1}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} \right\}, \end{aligned} \right.$$

$$(32) \quad \left\{ \begin{aligned} p V_0 &= a \frac{9 N k T}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} \\ &- \frac{\Delta}{V_0} \left[ \frac{1}{x_0} - (4 a^2 - b) \frac{9 N k T}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} + a^2 9 N k T \frac{x_0}{e^{x_0} - 1} \right], \end{aligned} \right.$$

wenn wir

$$\frac{(\omega)_0}{T} = x_0$$

setzen.

Welche Rolle die Entwicklungskoeffizienten  $a$  und  $b$  übernehmen, sieht man sofort, wenn man sie beide 0 setzt, dann erhält man nämlich:

$$(33) \quad \left\{ \begin{aligned} U &= \frac{9 N k T}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} + \frac{\Delta^2}{2 x_0 V_0} \\ p &= - \frac{\Delta}{x_0 V_0}. \end{aligned} \right.$$



Die Energie  $U$  wird dann in ihrer Temperaturabhängigkeit nicht gestört durch eine durch äußere Kräfte erzwungene Volumänderung  $\Delta$ . Die Formel für die Temperaturabhängigkeit ist dieselbe, welche ich früher entwickelt habe. Auch existiert kein thermischer Druck, denn nach der zweiten Gleichung von (33) ist  $p$  von der Temperatur vollständig unabhängig.

Berücksichtigen wir jetzt die Größen  $a$  und  $b$  und betrachten zunächst die Zustandsgleichung (32). Dieselbe liefert uns vor allem eine Beziehung für den Ausdehnungskoeffizienten. Wird nämlich der Körper unter Atmosphärendruck untersucht, wofür wir  $p = 0$  setzen können, dann lehrt (32), daß wir der Zustandsgleichung nur genügen können, indem wir eine Volumvermehrung  $\Delta$  zulassen, welche mit steigender Temperatur zunimmt nach der Formel:

$$(34) \quad \frac{\Delta}{V_0} = a \frac{\kappa_0}{V_0} \frac{9 N k T}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} \frac{1}{1 - 9 N k T \frac{\kappa_0}{V_0} \left\{ \frac{4a^2 - b}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} - a^2 \frac{x_0}{e^{x_0} - 1} \right\}}$$

Für tiefe Temperaturen bleibt  $\Delta/V_0 \ll 1$ , eine erste Näherung bekommt man demnach, indem man für den Bruch in (34) einfach 1 substituiert. Damit wird

$$(34') \quad \frac{\Delta}{V_0} = a \frac{\kappa_0}{V_0} \frac{9 N k T}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} = a \kappa_0 \frac{U_0}{V_0},$$

wenn mit  $U_0$  die Energie in erster Näherung bezeichnet wird, wie das aus (31) hervorgeht.

Diese Formel entspricht dem Grüneisenschen Satz, wonach der Ausdehnungskoeffizient proportional der spezifischen Wärme und also die Volumvermehrung selbst proportional der Energie sein soll. Ihre Bedeutung ist übrigens leicht verständlich. Denkt man sich nämlich auf den Körper einen Druck  $p$  ausgeübt, dann wird derselbe eine Volumveränderung  $\Delta$  hervorrufen, welche zu berechnen ist aus der Beziehung:

$$\frac{\Delta}{V_0} = - \kappa_0 p.$$

Der Vergleich mit (34') zeigt also ohne weiteres, daß infolge der Wärmebewegung ein nach außen gerichteter Druck im Körper entsteht, welcher gleich

$$a \frac{U_0}{V_0}$$

ist. Derselbe ist also proportional der Wärmeenergie pro  $\text{cm}^3$ , ebenso wie bei einem Gase. Außerdem ist er proportional der Konstanten  $a$ , welche die Abweichung von der Linearität mißt.

Um uns über den Wert des Zahlenfaktors  $a$  zu orientieren, extrapolieren wir die Formel (34') auf hohe Temperaturen. So wissen wir z. B., daß nach dem Dulong-Petitschen Gesetz in 64 g Kupfer die Energievermehrung des Wärmehaltes pro Grad  $25 \cdot 10^7$  erg beträgt. Pro  $\text{cm}^3$  gerechnet beträgt die Energievermehrung  $3,4 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$ , das wäre zugleich die Vermehrung der inneren Wärmespannung pro Grad in  $\frac{\text{dyne}}{\text{cm}^2}$ , wenn der Faktor  $a$  den Wert 1 hätte. Andererseits ist die Kompressibilität von Cu  $0,74 \cdot 10^{-12} \frac{\text{cm}^2}{\text{dyne}}$  und der Ausdehnungskoeffizient  $48 \cdot 10^{-6}$ , der Faktor  $a$  berechnet sich also zu

$$a = \frac{48 \cdot 10^{-6}}{0,74 \cdot 10^{-12} \cdot 3,4 \cdot 10^7} = 1,9.$$

Von derselben Größenordnung sind die entsprechenden Koeffizienten für andere Körper.

Anschaulich ausgedrückt bedeutet das Resultat, daß in Kupfer infolge der Wärmebewegung pro Grad Temperaturerhöhung eine Vermehrung der inneren Spannung von  $1,9 \cdot 3,4 \cdot 10^7 \frac{\text{dyne}}{\text{cm}^2}$  oder etwa 65 atm. erzeugt wird.

Was die Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten betrifft, wollen wir uns mit der Bemerkung begnügen, daß nach (34') für niedrige Temperaturen die Volumvermehrung proportional  $T^4$  und also der Ausdehnungskoeffizient proportional  $T^3$  werden muß. Auch soll hier nicht weiter die Rede sein von dem Einfluß, den die Zustandsglieder in (31) auf den Verlauf der spezifischen Wärme haben, ebenso wenig wie über die Differenz der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstanten Volumen. Die Frage nach diesen Dingen kann in üblicher Weise mit Hilfe der beiden Zustandsgleichungen (31) und (32) oder auch direkt von (25) aus beantwortet werden. Das eine, worauf wir noch aufmerksam machen wollen, ist die aus (32) folgende Formel für die Temperaturabhängigkeit der Kompressibilität. Sucht man den Differentialquotienten  $dp/d\Delta$ , dann findet sich dieselbe aus der Gleichung:

$$V_0 \frac{dp}{d\Delta} = -\frac{1}{x_0} + \frac{9NkT}{V_0} \left\{ (4a^2 - b) \frac{1}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - a^2 \frac{x_0}{e^{x_0} - 1} \right\}.$$

Andererseits ist

$$\Delta \frac{dp}{d\Delta} = \frac{\Delta}{V_0} V_0 \frac{dp}{d\Delta} = -\frac{9NkT a}{V_0} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1},$$

wie nach Einsetzen von dem Werte für  $\frac{J}{V_0}$  aus (34) ohne weiteres folgt. Die reziproke Kompressibilität  $1/\kappa$ , welche definiert wird durch die Gleichung

$$\frac{1}{\kappa} = -V \frac{dp}{dV} = -(V_0 + J) \frac{dp}{dJ},$$

ergibt sich demnach zu

$$(35) \quad \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_0} - \frac{9NkT}{V_0} \left\{ (4a^2 - a - b) \frac{1}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - a^2 \frac{x_0}{e^{x_0} - 1} \right\}.$$

Für sehr niedrige Temperaturen ( $x_0 \gg 1$ ) kann

$$\frac{1}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} = \frac{1}{x_0^3} \int_0^\infty \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} = \frac{\pi^4}{15} \frac{T^3}{\Theta_0^3}$$

gesetzt werden, während das zweite Glied in der Klammer exponentiell verschwindet, so daß wir erhalten:

$$(35') \quad \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_0} - \frac{3\pi^4}{5} \frac{Nk\Theta_0}{V_0} (4a^2 - a - b) \frac{T^4}{\Theta_0^4}.$$

Da der Faktor  $(4a^2 - a - b)$  positiv ist, folgt aus (35'), daß die Kompressibilität mit zunehmender Temperatur zunimmt, wie es tatsächlich der Fall ist, und zwar bei tiefen Temperaturen proportional der vierten Potenz von  $T$ .

Übertragen wir nun andererseits (35) auf hohe Temperaturen ( $x_0 \ll 1$ ), dann kann geschrieben werden:

$$\frac{1}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} = \frac{1}{x_0^3} \int_0^{x_0} \xi^2 d\xi = \frac{1}{3}$$

und

$$\frac{x_0}{e^{x_0} - 1} = \frac{x_0}{x_0} = 1.$$

Damit wird dann

$$(35'') \quad \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_0} - \frac{3NkT}{V_0} (a^2 - a - b).$$

Auch in diesem Falle nimmt  $\kappa$  mit zunehmender Temperatur zu, aber nur mehr proportional der ersten Potenz der absoluten Temperatur. Der Faktor  $(a^2 - a - b)$  ist von der Größenordnung 1; für Kupfer wäre weiter bei 0° C

$$\frac{3NkT}{V_0} = 0,93 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyne}}{\text{cm}^2}.$$

Andererseits ist

$$\frac{1}{\kappa} = 1,3 \cdot 10^{12} \frac{\text{dyne}}{\text{cm}^2}.$$

Man findet also dem Versuch entsprechend auch theoretisch nach (35''), daß der Unterschied zwischen der Kompressibilität im absoluten Nullpunkt und der Kompressibilität bei gewöhnlicher Temperatur nur einige Prozente des Totalwertes betragen kann.

## § 6. Verallgemeinerung für beliebige Deformationen.

Bisher haben wir den festen Körper genau so behandelt, wie das auch, mit Abänderung der Berechnungsmethode, passen würde für ein Gas oder eine Flüssigkeit. Als Zustandsvariable wurde nämlich neben der Temperatur nur die Volumvermehrung  $\Delta$  angenommen. Tatsächlich aber ist beim festen Körper ein durch äußere Kräfte hervorgerufener Zwangszustand nicht vollständig, zu definieren durch diese Volumänderung allein, vielmehr muß man im allgemeinsten Falle als unabhängige Variablen die sechs aus der Elastizitätstheorie bekannten Deformationen neben der Temperatur einführen. Die Art der Rechnung braucht man wegen dieser Verallgemeinerung nicht zu ändern, der Unterschied gegen früher besteht lediglich darin, daß erstens die potentielle Deformationsenergie in bekannter Weise als Funktion der sechs Deformationen ausgedrückt wird und daß zweitens die charakteristische Temperatur  $\Theta_1$  jetzt betrachtet wird als Funktion jener sechs Größen. Indem wir mit der charakteristischen Temperatur rechnen, führen wir eine Beschränkung ein auf einatomige Körper, denn nur bei diesen ist es gestattet, das elastische Spektrum durch diese eine Größe zu charakterisieren. Bei komplizierteren Kristallen dagegen ist das im allgemeinen unrichtig und müßte man auf die ursprüngliche Gleichung (22) für die Funktion  $F$  zurückgreifen, bei welcher die Summation über das elastische Spektrum noch nicht vorgenommen wurde. Wir wollen indessen diese Komplikation nicht beachten und fühlen uns um so mehr dazu berechtigt, als die Formeln, welche man durch Entwicklung von  $\Theta_1$  erhalten kann, doch sicher auch bei Kristallen für tiefe Temperaturen Gültigkeit besitzen, denn je tiefer die Temperatur ist, um so richtiger wird die Darstellung für das Spektrum, welche der Einführung von  $\Theta$  zugrunde liegt. Den praktischen Zweck der Verallgemeinerung kann man erblicken in der Aufstellung von Formeln, welche die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten erkennen lassen. Inzwischen ist in Anlehnung an meinen Vortrag die Frage auch von anderer Seite in Angriff genommen; R. Ortway<sup>1)</sup> hat vor kurzem eine diesbezügliche Note publiziert, in der die Rechnungsmethode genau so auseinandergesetzt wird, wie auch wir sie hier benutzen wollen. Dabei begnügen wir uns hier mit dem ein-

1) Verhdl. d. D. physik. Ges. 15, 1913, S. 773.



fachsten Fall des isotropen Körpers, weil die Rechnung für Kristalle prinzipiell in nichts davon verschieden auszuführen ist.

Die sechs Deformationsgrößen, welche die Stelle von  $\Delta$  zu vertreten haben werden, seien in üblicher Bezeichnungsweise

$$\begin{aligned} x_x & y_z = z_y \\ y_y & z_x = x_z \\ z_z & x_y = y_x \end{aligned}$$

Wir denken uns nun ein kleines Stück eines festen Körpers so deformiert, daß für dieses Stück  $x_x, y_y, \dots$  als konstant im ganzen Volumen desselben angesehen werden können. Beziehen wir die Rechnung auf die im absoluten Nullpunkt gemessene Einheit des Volumens, dann kann die potentielle Energie derselben nach der Deformation in erster Näherung gleich

$$(36) \quad P = \left[ \frac{\lambda_0}{2} (x_x + y_y + z_z)^2 + \mu_0 (x_x^2 + y_y^2 + z_z^2 + \frac{1}{2} y_z^2 + \frac{1}{2} z_x^2 + \frac{1}{2} x_y^2) \right]$$

gesetzt werden, wenn  $\lambda_0$  und  $\mu_0$  die beiden elastischen Konstanten für  $T = 0$  bedeuten. Die charakteristische Temperatur  $\Theta_1$  ist eine Funktion der  $x_x, y_y, \dots$ , wir setzen sie an als Potenzentwicklung nach diesen Größen und brechen beim quadratischen Gliede dieser Entwicklung ab. Im allgemeinsten Falle würde zu dieser Entwicklung die Einführung von  $6 + 36 = 42$  Entwicklungskoeffizienten nötig sein, eine Zahl, welche sich durch ähnliche Überlegungen, wie sie in der Elastizitätstheorie üblich sind, und vollends für den isotropen Körper indessen erheblich verringern läßt. Setzen wir, wie früher,  $\frac{\Theta_1}{T} = x$  und  $\frac{\Theta_0}{T} = x_0$ , dann überzeugt man sich leicht, daß für einen isotropen Körper die Entwicklung lautet:

$$(37) \quad x = x_0 \left[ 1 + \alpha (x_x + y_y + z_z) + \left\{ \frac{\beta}{2} (x_x + y_y + z_z)^2 + \gamma (x_x^2 + y_y^2 + z_z^2 + \frac{1}{2} y_z^2 + \frac{1}{2} z_x^2 + \frac{1}{2} x_y^2) \right\} \right].$$

An der Form der Funktion für die freie Energie braucht keine Änderung vorgenommen zu werden, so daß man nach (25) erhält:

$$(38) \quad F = P + 9 N k T \frac{1}{x^3} \int_0^x \xi^2 \log(1 - e^{-\xi}) d\xi.$$

Da wir  $P$  auf die Volumeneinheit bezogen haben, bedeutet auch  $N$  die Anzahl Atome pro Volumeinheit.

Hierdurch sind nun ebenso wie im vorigen Paragraphen die kalorischen, sowie die gewöhnlichen Zustandsgleichungen, welche hier sechs

an der Zahl sind, bestimmt, denn bekanntlich gelten die allgemeinen Beziehungen:

$$(39) \quad \begin{aligned} U &= F - T \frac{\partial F}{\partial T}, \\ X_x &= \frac{\partial F}{\partial x_x}, & Y_z &= \frac{\partial F}{\partial x_z}, \\ Y_y &= \frac{\partial F}{\partial y_y}, & Z_x &= \frac{\partial F}{\partial z_x}, \\ Z_z &= \frac{\partial F}{\partial z_z}, & X_y &= \frac{\partial F}{\partial x_y}. \end{aligned}$$

in denen  $X_x$ ,  $Y_y$ ,  $Z_z$  in üblicher Weise die Normal- und  $Y_z$ ,  $Z_x$ ,  $X_y$  die Tangentialspannungen bedeuten.

Wollen wir jetzt die Zustandsgleichungen auch auf eine Form bringen, welche nach steigenden Potenzen der Deformationen  $x_x, y_y, \dots$  geordnet ist, dann können wir dazu zunächst das zweite Glied von (38) entwickeln. Setzt man abkürzend

$$(40) \quad \Phi(x) = \frac{1}{x^3} \int_0^x \xi^2 \log(1 - e^{-\xi}) d\xi,$$

dann wird

$$\Phi(x) = \Phi(x_0) + (x - x_0) \Phi'(x_0) + \frac{(x - x_0)^2}{2} \Phi''(x_0)$$

und man erhält, wenn man für  $x - x_0$  die aus (37) folgende Entwicklung substituiert:

$$(41) \quad \begin{aligned} \Phi(x) &= \Phi(x_0) + \alpha x_0 \Phi'(x_0) (x_x + y_y + z_z) \\ &+ \left( \frac{\alpha^2}{2} x_0^2 \Phi''(x_0) + \frac{\beta}{2} x_0 \Phi'(x_0) \right) (x_x + y_y + z_z)^2 \\ &+ \gamma x_0 \Phi'(x_0) (x_x^2 + y_y^2 + z_z^2 + \frac{1}{2} y_z^2 + \frac{1}{2} z_x^2 + \frac{1}{2} x_y^2). \end{aligned}$$

Das erste Glied ist in der Deformation nullter Ordnung, das zweite erster Ordnung und das dritte und vierte zweiter Ordnung. Die Entwicklungskoeffizienten sind Temperaturfunktionen der folgenden Gestalt:

$$(42) \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi(x_0) &= \frac{1}{x_0^3} \int_0^{x_0} \xi^2 \log(1 - e^{-\xi}) d\xi \\ x_0 \Phi'(x_0) &= \frac{1}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} \\ x_0^2 \Phi''(x_0) &= -\frac{4}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} + \frac{x_0}{e^{x_0} - 1} \end{aligned} \right. \quad x_0 = \frac{\Theta_0}{T}.$$

Nach 38 ist nun die freie Energie  $F$  bestimmt durch die Gleichung:

$$(43) \quad F = P + 9NkT\Phi(x),$$

in der  $P$  durch 36 und  $\Phi(x)$  durch (41) und (42) definiert ist.

Bilden wir schließlich nach 39) die Zustandsgleichungen, dann erhalten wir für die kalorische Zustandsgleichung:

$$(44) \quad U = P + 9NkTx_0 \frac{\partial}{\partial x_0} \Phi(x) = P + 9NkTx_0 \Phi'(x_0) \\ + \alpha(x_0 \Phi'(x_0) + x_0^2 \Phi''(x_0))(x_x + y_y + z_z) + \dots$$

und für die sechs gewöhnlichen Zustandsgleichungen:

$$\begin{aligned} X_x &= 9NkT \alpha x_0 \Phi'(x_0) + \{\lambda_0 + \alpha^2 x_0^2 \Phi''(x_0) - \beta x_0 \Phi'(x_0)\} (x_x + y_y + z_z) \\ &\quad + \{2\mu_0 + 2\gamma x_0 \Phi'(x_0)\} x_x \\ Y_y &= 9NkT \alpha x_0 \Phi'(x_0) + \{\lambda_0 + \alpha^2 x_0^2 \Phi''(x_0) - \beta x_0 \Phi'(x_0)\} (x_x + y_y + z_z) \\ &\quad + \{2\mu_0 + 2\gamma x_0 \Phi'(x_0)\} y_y \\ 44') \quad Z_z &= 9NkT \alpha x_0 \Phi'(x_0) + \{\lambda_0 + \alpha^2 x_0^2 \Phi''(x_0) - \beta x_0 \Phi'(x_0)\} (x_x + y_y + z_z) \\ &\quad + \{2\mu_0 + 2\gamma x_0 \Phi'(x_0)\} z_z \\ Y_x &= \{\mu_0 + \gamma 9NkTx_0 \Phi'(x_0)\} y_x \\ Z_x &= \{\mu_0 + \gamma 9NkTx_0 \Phi'(x_0)\} z_x \\ X_y &= \{\mu_0 + \gamma 9NkTx_0 \Phi'(x_0)\} x_y \end{aligned}$$

Wird der Körper durch äußere Kräfte nicht beansprucht, dann verschwinden die linken Glieder der Gleichungen (44'). Aus den drei letzten folgt dann ohne weiteres

$$y_x = z_x = x_y = 0,$$

d. h. der Körper erfährt durch die Wärmebewegung keine Schiebungen. Aus den drei ersten Gleichungen andererseits folgt

$$x_x = y_y = z_z,$$

die Normaldehnungen sind also nach allen Richtungen dieselben, während sich ihre Summe durch Addition jener drei Gleichungen ergibt zu

$$(45) \quad x_x + y_y + z_z = -3\alpha \frac{9NkTx_0 \Phi'(x_0)}{3\lambda_0 + 2\mu_0 + 3\alpha^2 x_0^2 \Phi''(x_0) - \beta x_0 \Phi'(x_0) - 2\gamma x_0 \Phi'(x_0)}.$$

Für tiefe Temperaturen ist der Zusatz im Nenner zu  $3\lambda_0 + 2\mu_0$  zu vernachlässigen, außerdem ist  $9NkTx_0 \Phi'(x_0)$  nach (44) nichts anderes als die Wärmeenergie pro  $\text{cm}^3$  in erster Näherung. Die Formel (45) ist überhaupt vollständig identisch mit der früher gefundenen Formel für die Ausdehnung eines festen Körpers, wenn wir noch  $\alpha$  mit  $-3\alpha$  identifizieren.

Überdies lehren uns aber die drei letzten Gleichungen von (44'), daß die zweite elastische Konstante  $\mu$  sich bei tiefen Temperaturen proportional der Wärmeenergie ändert. Beachten wir das früher über die Kompressibilität Gesagte, dann sehen wir also, daß sowohl  $\lambda$  wie  $\mu$  sich bei tiefen Temperaturen proportional  $T^4$  ändern und daß eine Extrapolation auf hohe Temperaturen zeigt, daß diese Änderung allmählich in eine solche übergehen sollte, welche nur mehr der ersten Potenz von  $T$  proportional ist.

### § 7. Die Fortpflanzung der Wärme im festen Körper.

In den vorhergehenden Paragraphen wurde gezeigt, daß ein fester Körper in mancher Hinsicht zu stark idealisiert wird, wenn wir an der Linearität der Bewegungsgleichungen für die Atome festhalten. So zeigte es sich ja z. B., daß der in dieser Weise idealisierte Körper den Ausdehnungskoeffizienten Null für alle Temperaturen aufweisen würde. Tatsächlich ist das ja durchaus nicht der Fall, und wir haben gesehen, wie erst eine nächste Näherung die experimentellen Ergebnisse erklären kann. Dennoch ist das, was wir für den idealisierten Körper folgern mußten, nicht ganz ohne Interesse, denn wie zugleich Theorie und Erfahrung zeigen, nimmt der Ausdehnungskoeffizient mit abnehmender Temperatur immer mehr ab (bei tiefen Temperaturen theoretisch wie  $T^3$ , so daß wir also den linearen Ansatz für den Grenzfall sehr niedriger Temperaturen als richtig ansehen können. Man wird mit Recht erwarten können, daß der idealisierte Körper auch in bezug auf andere Erscheinungen eine ähnliche Stellung einnimmt. Daß diese Vermutung sich in bezug auf die Wärmeleitfähigkeit bestätigt, soll in diesem Paragraphen gezeigt werden.

Einen Körper, bei dem die Atome regelmäßig angeordnet sind und durch Kräfte in ihre Ruhelage zurückgezogen werden, welche lineare Funktionen der Verschiebungen sind, wollen wir, ähnlich wie oben, einen idealisierten Körper nennen. Wir behaupten dann:

*Der idealisierte Körper hat eine unendlich große Wärmeleitfähigkeit.*

Um zu diesem Resultat zu kommen, kann man die Überlegungen verschiedentlich einkleiden. Wir wollen das hier in zweifacher Weise ausführen, die zweite Methode wird uns dann den Weg zeigen, auf welchem eine Formel zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit erreicht werden kann.

Aus den Untersuchungen über die spezifische Wärme geht wohl mit großer Sicherheit hervor, daß die Wärmebewegung eine „elastische“ Bewegung der Atome ist. Ein fester Körper im Temperaturgleichgewicht wird also fortwährend nach allen Richtungen durchlaufen von



elastischen Wellen. Beim idealisierten Körper sind diese Wellen vollständig voneinander unabhängig. Sie können übereinander weggehen ohne gegenseitige Störung ebenso wie Lichtwellen im freien Äther. Sie pflanzen sich ungeschwächt auf beliebige Abstände fort. Zwischen den elastischen Wellen des idealisierten Körpers und den Lichtwellen besteht demnach in dieser Hinsicht prinzipiell kein Unterschied. Stellen wir zunächst das Wärmeleitungsproblem für die elektromagnetische Strahlung. Dazu denken wir uns zwei große ebene Platten, welche auf den einander zugekehrten Seiten vollständig schwarz sind, einander in kleinem Abstände gegenübergestellt. Der linken Platte gebe man eine Temperatur  $T_1$  und der rechten eine niedrigere Temperatur  $T_0$ . Dann wird fortwährend Energie von links nach rechts übertragen werden, d. h. im Äther fliegt ein Energiestrom. In der Theorie der Wärmeleitung wird der Energiestrom in Verbindung gebracht mit einem gleichzeitigen Energiegefälle im Körper. Fragen wir nun nach dem Energiegefälle im Äther, so zeigt sich, daß es nicht vorhanden ist. Man kann sich davon leicht durch eine kleine Rechnung überzeugen, auch ohnedem aber sieht man ein, daß jedes  $\text{cm}^3$  des Raumes zwischen den beiden Platten denselben Energieinhalt haben wird. Das Energiegefälle ist also Null. Die Wärmeleitfähigkeit ist nach dem gewöhnlichen Ansatz proportional dem Verhältnis des Energiestromes zum Energiegefälle. In diesem Sinne müssen wir also behaupten, daß der Äther in unsrem Modell eine unendlich große Wärmeleitfähigkeit hat. Freilich liegt eigentlich die Sache so, daß bei der Energieausbreitung im Äther niemand die Einführung einer Wärmeleitfähigkeit befürworten könnte, aber hält man an der eben gegebenen Definition fest, dann besteht die Aussage mit Recht.

Auch schließt die Aussage über die Wärmeleitfähigkeit natürlich durchaus nicht ein, daß eine endliche Temperaturdifferenz der Platten Anlaß geben müßte zu einem Übergang von unendlich viel Energie in einer endlichen Zeit. Wieviel die Platten abgeben oder aufnehmen, hat mit der oben definierten Wärmeleitfähigkeit nichts zu tun, wenn auch dadurch erst die pro sec. übergehende Wärmemenge bestimmt wird.

Das Beispiel ist deshalb für die elektromagnetische Strahlung ausgearbeitet, weil die Verhältnisse hier am leichtesten zu überblicken sind, es kann aber ohne weitere Komplikation an Stelle des Äthers der idealisierte Körper und an Stelle der elektromagnetischen Strahlung die „elastische Strahlung“ substituiert werden.

Man kann also entweder sagen, ein idealisierter Körper weist keine Erscheinungen auf, welche der Wärmeleitung entsprechen, oder auch mit demselben Recht, wenn man den idealisierten Körper als Grenzfall auffaßt, die Wärmeleitfähigkeit ist unendlich.

Zu einem tieferen Einblick in das Wesen der Erscheinung kommt

man, wenn man den festen Körper in Parallele zum Gas setzt. Bei einem Gase wird die Wärmeübertragung besorgt durch die Moleküle selbst. Aus einer Schicht höherer Temperatur wandern Moleküle mit größerer Geschwindigkeit in Schichten niederer Temperatur und umgekehrt. So trägt in diesem Falle die Materie ihre Energie von Ort zu Ort und bringt einen einseitigen Energiefluß zustande. Von wesentlicher Bedeutung bei der Berechnung der durch diese Bewegung hervorgebrachten Wärmeleitfähigkeit des Gases ist die freie Weglänge. Je kleiner die Moleküle sind, um so weniger stören sie einander in der Bewegung, um so größer ist die freie Weglänge. Der Grenzfall unendlich kleiner Gasmoleküle, also unendlich großer freier Weglänge, ist wesentlich identisch mit dem Grenzfall des idealisierten Körpers. Um das zu zeigen, denken wir uns den Zwischenraum zwischen den obigen Platten jetzt gefüllt mit einem Gase, dessen Moleküle verschwindend klein sind, so klein, daß ein Molekül sehr oft zwischen den Platten hin und her laufen kann, ohne von einem anderen Molekül beeinflusst zu werden. Von der linken Platte wird dann jedes Molekül ausgehen mit einer größeren Energie, um nach Erreichung der rechten Platte wieder mit einer kleineren Energie zurückzukommen. In unserem Gase besteht also ein Energiefluß von links nach rechts. Die mittlere Energie dagegen, welche sich als Bewegungsenergie der Moleküle in einem Raumelement befindet, ist von der speziellen Lage dieses Raumelementes vollständig unabhängig. Auch hier sind keine örtlichen Energiedifferenzen im Inneren des Gases mit dem Wärmefluß verknüpft, die Wärmeleitfähigkeit ist also unendlich groß in demselben Sinne wie oben.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Gase und dem festen Körper besteht natürlich darin<sup>1)</sup>, daß in letzterem Falle die Atome ihre Lage nicht wechseln, aber dennoch besteht eine Analogie. Was beim Gas die Moleküle durch ihre Bewegung verursachen, wird beim festen Körper zustande gebracht durch die elastischen Wellen, welche ebenfalls Energie transportieren. Definieren wir nun die freie Weglänge einer solchen Welle als die Strecke, auf welcher ihre Intensität auf den  $e^{\text{ten}}$  Teil abgenommen hat, dann spielt diese freie Weglänge dieselbe Rolle wie die freie Weglänge eines Gasmoleküls. Sie hat aber beim idealisierten Körper den Wert  $\infty$ , denn von einer Dämpfung oder Zerstreuung der Wellen ist nicht die Rede; auch von diesem Standpunkte aus müssen wir also dem idealisierten Körper für die Wärmeleitfähigkeit den Wert  $\infty$  zuerkennen. Von besonderem Interesse sind diese Überlegungen deshalb, weil sie uns zeigen, daß man

1) Hier und im folgenden wird ganz abgesehen von dem Einfluß freier Elektronen. Ganz direkt beziehen sich unsre Überlegungen also nur auf Isolatoren.

eine Theorie der Wärmeleitfähigkeit wird aufstellen können, sobald man die Ursache erkannt hat, welche bewirkt, daß die Wärmewellen sich nicht ohne Dämpfung im Innern des Körpers fortpflanzen können.

Was andererseits vom experimentellen Standpunkt aus ein eigenartiges Licht auf die obwaltenden Verhältnisse wirft, ist das schöne Versuchsergebnis von Eucken, wonach die Wärmeleitfähigkeit von Kristallen umgekehrt proportional der absoluten Temperatur ist. Einerseits folgt hieraus extrapolatorisch, daß die Wärmeleitfähigkeit für  $T=0$  unendlich groß wird, andererseits aber hat uns schon die Untersuchung der Ausdehnung gezeigt, daß der idealisierte Körper den vom wirklichen Körper für  $T=0$  erreichten Grenzfall darstellt. Es liegt deshalb nahe, das Resultat unserer obigen Überlegungen und den extrapolierten Euckenschen Befund zueinander in Beziehung zu setzen und eine theoretische Erklärung anzuschließen an die tatsächlich vorhandenen Abweichungen von der Linearität der Bewegungsgleichungen. In welcher Weise wir uns diesen Anschlag denken, soll im folgenden Anhang durch eine Überschlagsrechnung näher erläutert werden. Wir bemerken, daß diese Rechnung in keiner Hinsicht eine tadellose, endgültige Lösung des Problems darzustellen beansprucht. Sie kann und will nur zu einer vorläufigen Orientierung dienen.

## Anhang.

### Versuch einer qualitativen theoretischen Berechnung der Wärmeleitfähigkeit.

#### § 8. Zusammenhang zwischen Wärmeleitfähigkeit und freier Weglänge.

Die elastischen Wellen, welche im Körper hin und her laufen, transportieren Energie; die Intensität dieses Transportes wollen wir, ähnlich wie in der Strahlung, definieren durch eine „Strahlungsintensität“  $K$ . Wir zeichnen dazu im Innern des Körpers ein Flächenelement  $d\sigma$  und fixieren eine bestimmte Richtung mit Nachbarrichtungen, welche zusammen den räumlichen Winkel  $d\Omega$  erfüllen, während die Hauptrichtung selbst mit der Normale des Flächenelementes den Winkel  $\vartheta$  bildet. Die Menge Energie, welche pro Zeiteinheit im räumlichen Winkelintervall  $d\Omega$  durch das Flächenelement  $d\sigma$  hindurchgeht, ist dann

$$(46) \quad K \cos \vartheta \, d\Omega \, d\sigma.$$

Von einer Verteilung dieser Strahlungsintensität  $K$  auf die verschiedenen Schwingungszahlen sehen wir ab und rechnen nur mit ihrem Totalwert. Weiterhin setzen wir in erster Näherung an jeder

Stelle des Körpers  $K$  unabhängig von der Richtung, dagegen soll  $K$  eine langsam veränderliche Funktion der  $x$ -Koordinate sein. Diese Näherung entspricht dem Vorgehen bei der angenäherten Berechnung der Wärmeleitfähigkeit eines Gases, bei der ebenfalls das Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz für jede Stelle des Raumes als erfüllt angesehen wird.

Wir fragen nach dem mittleren Wärmefluß  $W$  durch ein Flächenelement  $dF$  senkrecht zur  $x$ -Richtung.

Zu diesem Zwecke nehmen wir an, daß die elastischen Wellen im Innern des Körpers nicht ohne Zerstreuung ihrer Energie fortgepflanzt werden können, und messen diese Zerstreuung durch eine freie Weglänge  $l$  in dem Sinne, daß die Änderung der Strahlungsintensität  $dK$  auf einer Strecke  $ds$  dargestellt wird durch die übliche Absorptionsgleichung

$$(47) \quad dK = -K \frac{ds}{l}.$$

Die Berechnung dieser so eingeführten freien Weglänge bildet das Hauptproblem, über dasselbe handeln die nächsten Paragraphen 9 und 10. In diesem Paragraphen tragen wir zusammen, was sich ohne nähere Kenntnis von  $l$  über die Wärmeleitfähigkeit aussagen läßt.

Jetzt betrachten wir ein Volumelement des Körpers vom Inhalte  $S$  und berechnen die Energie, welche pro Zeiteinheit in diesem Raumelement zerstreut wird.

Die Oberfläche dieses Volumens zerlegen wir in Flächenelemente  $d\sigma$ . Durch eines dieser Flächenelemente geht dann innerhalb eines Raumwinkels  $d\Omega$ , welcher eine mittlere Richtung  $s$  einschließt (nach 46), pro Zeiteinheit die Energie

$$K d\Omega d\sigma \cos(n, s)$$

in das Volumelement  $S$  hinein (vgl. Fig. 1). Die betreffenden Strahlen legen innerhalb  $S$  den Weg  $s$  zurück und verlieren auf diesem Wege nach (47) die Energie

$$K d\Omega d\sigma \cos(n, s) \cdot \frac{s}{l}.$$

Nun ist

$$s d\sigma \cos(n, s)$$

das gestrichelt gezeichnete Volumelement  $dS$  des Raumes  $S$ . Die zerstreute Energie kann also auch geschrieben werden:

$$K d\Omega d\sigma \cos(n, s) \frac{s}{l} = \frac{K}{l} d\Omega dS.$$

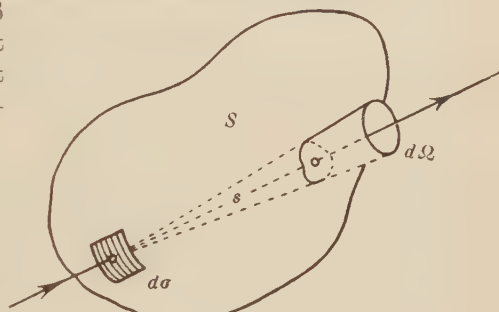


Fig. 1.



Halten wir nun vorläufig die Richtung  $s$  und damit  $d\Omega$  fest, dann beträgt die zerstreute Energie für das Volumen  $S$

$$\frac{K}{l} S d\Omega.$$

Nun müssen wir schließlich noch aus allen möglichen Richtungen des Raumes die Wellen einfallen lassen und finden also für die pro Zeiteinheit innerhalb eines kleinen Volumens  $S$  zerstreute Energie den Wert

$$(48) \quad \frac{4\pi K}{l} S.$$

Um schließlich den Wärmefluß  $W$  zu berechnen, sei senkrecht zur  $x$ -Achse das Flächenelement  $dF$  gezeichnet. Um den Mittelpunkt von  $dF$  legen wir ein Polarkoordinatensystem und grenzen mittels desselben ein ringförmiges Raumelement  $S$  ab (vgl. Fig. 2) vom Inhalte

$$S = 2\pi r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta.$$

Der Raumwinkel der Wellenrichtungen, welche durch  $dF$  hindurchgehen, ist

$$d\Omega = \frac{dF \cos \vartheta}{r^2}.$$

Würden die Wellen auf ihrem Wege von  $S$  nach  $dF$  nicht zerstreut werden, dann könnte  $S$  pro Zeiteinheit durch  $dF$  die zerstreute Energie

$$\frac{4\pi K}{l} S \frac{dF \cos \vartheta}{4\pi r^2} = \frac{2\pi K}{l} dF \sin \vartheta \cos \vartheta dr d\vartheta$$

hindurchschicken. Tatsächlich aber nimmt  $K$  auf dem Wege  $r$  nach (47) so ab, daß nur der Bruchteil

$$e^{-\frac{r}{l}}$$

in  $dF$  ankommt. Die Energie, welche pro Zeiteinheit in  $S$  zerstreut wird und durch  $dF$  hindurchgeht, beträgt also

$$\frac{2\pi K}{l} dF \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta e^{-\frac{r}{l}} dr,$$

so daß die Komponente dieses Wärmestromes in der  $x$ -Richtung den Wert

$$\frac{2\pi K}{l} dF \sin \vartheta \cos^2 \vartheta d\vartheta e^{-\frac{r}{l}} dr$$

annimmt.

Die Intensität  $K$  soll eine Funktion der  $x$ -Koordinate sein, wir setzen diese Funktion als Entwicklung an in der Form

$$(49) \quad K = K_0 + x \frac{dK_0}{dx} + \dots$$

Die Größen  $K_0$  und  $\frac{dK_0}{dx}$  bedeuten dann Intensität und Anstieg der Intensität an der Stelle des Flächenelementes  $dF$ . Substituieren wir jetzt für  $x$  den Wert  $-r \cos \vartheta$  und integrieren dann über  $\vartheta$  von 0 bis  $\frac{\pi}{2}$  und über  $r$  von 0 bis  $\infty$ , dann findet man für die ganze vom linken Halbraum kommende  $x$ -Komponente des Wärmestromes pro Zeiteinheit den Wert

$$(50) \quad W_1 = \frac{2\pi K_0}{3} dF - \frac{\pi'}{2} l \frac{dK_0}{dx} dF.$$

Der Beitrag des rechten Halbraumes berechnet sich ebenso zu

$$(50') \quad W_2 = -\frac{2\pi K_0}{3} dF - \frac{\pi}{2} l \frac{dK_0}{dx} dF,$$

so daß der gesuchte Wärmestrom  $W$  dargestellt wird durch die Gleichung

$$(51) \quad W = W_1 + W_2 = -\pi l \frac{dK}{dx} dF,$$

wenn wir jetzt den Index 0 an  $K$  wieder unterdrücken.

Ebenso wie in der Strahlungstheorie, übrigens mittels einer ähnlichen Rechnung wie die, welche zu (48) führte, kann man  $K$  zu der Energie  $u$  pro  $\text{cm}^3$  in Beziehung setzen und findet

$$(52) \quad u = \frac{4\pi K}{q},$$

wenn  $q$  die (mittlere) Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elastischen Wellen bedeutet. Setzt man diesen Wert in (51) ein, dann erhält man

$$W = -\frac{lq}{4} \frac{du}{dx} dF.$$

Nennt man vorübergehend die Energie pro Gramm  $U$  und die Dichte  $\varrho$ , dann ist

$$u = \varrho U,$$

andererseits substituiere man für  $\frac{d}{dx}$  die Differentiation  $\frac{d}{dT} \cdot \frac{dT}{dx}$ , dann wird

$$W = -\varrho \frac{lq}{4} \frac{dU}{dT} \frac{dT}{dx} dF,$$

oder auch

$$(53) \quad W = -\frac{\varrho q}{4} l c \frac{dT}{dx} dF,$$

wenn  $c$  die spezifische Wärme bedeutet. Bei dem gewöhnlichen Ansatz der Wärmeleitungstheorie berechnet man  $W$  zu

$$(53') \quad W = -\lambda \frac{dT}{dx} dF,$$

wenn  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit bedeutet. Der Vergleich von (53) und (53') zeigt also, daß für einen festen Körper die Wärmeleitfähigkeit nach unseren Überlegungen definiert wird durch die Formel

$$(54) \quad \lambda = \frac{eq}{4} lc.$$

Der Faktor  $\frac{eq}{4}$  kann als von der Temperatur unabhängig angesehen werden, der Temperaturverlauf von  $\lambda$  wird dagegen wesentlich bedingt durch das Verhalten von  $l$  und  $c$ . Ist  $l$  konstant, dann müßte  $\lambda$  proportional der spezifischen Wärme sein, wie das bei amorphen Körpern beobachtet wird. Um dagegen das Euckensche Resultat für Kristalle erklären zu können, muß man einen Grund aufdecken dafür, daß die freie Weglänge  $l$  mit abnehmender Temperatur zunimmt, und zwar müßte diese Zunahme proportional der Energie sein, damit  $\lambda$  umgekehrt proportional  $T$  werden kann. Wir werden im folgenden Paragraphen zu zeigen versuchen, wie es kommt, daß amorphe Körper und Kristalle sich in bezug auf die freie Weglänge  $l$  so verschieden verhalten und insbesondere, wie man bei Kristallen die umgekehrte Proportionalität mit der Energie deuten könnte.

### § 9. Berechnung der zerstreuten Wellen.

Bei der vorhergehenden Rechnung wurde die freie Weglänge  $l$  eingeführt als diejenige Größe, welche die Zerstreuung der elastischen Wellen im Innern des Körpers mißt;  $l = \infty$  bedeutet verschwindend kleine Zerstreuung und damit nach (54) unendlich große Wärmeleitfähigkeit. Denken wir nun zunächst an einen amorphen Körper, dann hat es keine Schwierigkeit, eine Ursache für die Zerstreuung zu finden. Alles weist darauf hin, daß nur Kristalle eine regelmäßige Anordnung der Atome besitzen, und daß amorphe Körper dagegen in ihrem atomistischen Bau von vornherein schon Unregelmäßigkeiten zeigen. Diese „konstitutionellen“ räumlichen Schwankungen müssen die elastischen Wellen genau so zerstreuen, wie das in einem trüben Medium mit dem Licht geschieht. Gibt man das zu, dann versteht man ohne weiteres, weshalb beim amorphen Körper die freie Weglänge konstant sein kann, da aller Wahrscheinlichkeit nach der Temperatureinfluß auf die konstitutionellen Schwankungen nicht sehr wesentlich sein wird.

Ganz anders liegt die Sache beim Kristall, bei ihm sind bei tiefer Temperatur keine wesentlichen Unregelmäßigkeiten in der Struktur vorhanden. Aber man wird schon hier vermuten, daß eine Wärmebewegung solche Schwankungen sekundär erzeugen wird, und zwar um so intensiver, je größer die Wärmeenergie ist. Das eben ist der Standpunkt, den wir im folgenden befürworten möchten. Da mit zunehmender Wärmebewegung die Zerstreuung zu- und damit die

freie Weglänge abnehmen wird, kann man vermuten, daß man so zu einem Verständnis der Euckenschen Resultate kommen wird. Worauf es lediglich ankommt, ist die Frage, ob die Wärmeschwankungen groß genug sind, eine so kleine freie Weglänge  $l$  hervorzubringen, als die Versuche verlangen. Die folgende Überschlagsrechnung dient dazu, diese Frage näher zu beleuchten.

Wir denken uns ein elastisches Medium, möglichst einfacher Art, nämlich so beschaffen, daß es wie eine Flüssigkeit nur die Kompressibilität  $\kappa$  als einzige elastische Konstante besitzt.<sup>1)</sup> Die Dichte des Mediums sei  $\varrho$ . Die beiden Größen  $\varrho$  und  $\kappa$  seien räumlich veränderlich, wir setzen

$$(55) \quad \varrho = \varrho_0 + \varrho_1, \quad \kappa = \kappa_0 + \kappa_1,$$

dann sollen  $\varrho_0$  und  $\kappa_0$  durchweg konstant sein und  $\varrho_1$  und  $\kappa_1$  gegen  $\varrho_0$  und  $\kappa_0$  kleine Schwankungen dieser Größen bedeuten. Vorläufig lassen wir diese Schwankungen beliebig und bringen sie erst nachträglich mit der Wärmebewegung in Zusammenhang. Nennen wir die Verschiebungen an einer Stelle des Mediums  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ , dann lauten die Bewegungsgleichungen, wie man am einfachsten wohl mittels des Hamiltonschen Prinzips aus den Ausdrücken für kinetische und potentielle Energie ableitet:

$$(56) \quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{1}{\kappa} \left( \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} \right) \right] - \varrho \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = 0 \\ \frac{\partial}{\partial y} \left[ \frac{1}{\kappa} \left( \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} \right) \right] - \varrho \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} = 0 \\ \frac{\partial}{\partial z} \left[ \frac{1}{\kappa} \left( \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} \right) \right] - \varrho \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} = 0 \end{cases}$$

wenn  $x, y, z$  Raumkoordinaten sind und  $t$  die Zeit bedeutet.

Durch das Medium gehe eine Welle, zu der für  $\kappa = \kappa_0$  und  $\varrho = \varrho_0$  die Verschiebungen  $\xi_0$ ,  $\eta_0$ ,  $\zeta_0$  gehören würden. Die infolge der Unregelmäßigkeiten  $\kappa_1$  und  $\varrho_1$  von  $\kappa$  und  $\varrho$  auftretenden zerstreuten Wellen mögen die Verschiebungen  $\xi_1$ ,  $\eta_1$ ,  $\zeta_1$  hervorrufen, welche wir ebenso wie  $\kappa_1$  und  $\varrho_1$  als sehr kleine Größen behandeln wollen. In ähnlicher Weise, wie das Lord Rayleigh für die Theorie des Himmelsblau ausgeführt hat, bekommt man dann zur Bestimmung von  $\xi_1$ ,  $\eta_1$ ,  $\zeta_1$  die Gleichungen:

$$(57) \quad \begin{cases} \frac{1}{\kappa_0} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \xi_1}{\partial x} + \frac{\partial \eta_1}{\partial y} + \frac{\partial \zeta_1}{\partial z} \right) - \varrho_0 \frac{\partial^2 \xi_1}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \kappa_1 \left( \frac{\partial \xi_0}{\partial x} + \frac{\partial \eta_0}{\partial y} + \frac{\partial \zeta_0}{\partial z} \right) \right] + \varrho_1 \frac{\partial^2 \xi_0}{\partial t^2} \\ \frac{1}{\kappa_0} \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial \xi_1}{\partial x} + \frac{\partial \eta_1}{\partial y} + \frac{\partial \zeta_1}{\partial z} \right) - \varrho_0 \frac{\partial^2 \eta_1}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial y} \left[ \kappa_1 \left( \frac{\partial \xi_0}{\partial x} + \frac{\partial \eta_0}{\partial y} + \frac{\partial \zeta_0}{\partial z} \right) \right] + \varrho_1 \frac{\partial^2 \eta_0}{\partial t^2} \\ \frac{1}{\kappa_0} \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial \xi_1}{\partial x} + \frac{\partial \eta_1}{\partial y} + \frac{\partial \zeta_1}{\partial z} \right) - \varrho_0 \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ \kappa_1 \left( \frac{\partial \xi_0}{\partial x} + \frac{\partial \eta_0}{\partial y} + \frac{\partial \zeta_0}{\partial z} \right) \right] + \varrho_1 \frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial t^2} \end{cases}$$

1) Die ursprüngliche Formel von Einstein für den Zusammenhang der Schwingungszahl eines Atoms mit der Kompressibilität entspricht im Grunde auch dieser Annahme.



Die rechten Glieder dieser Gleichungen sind als bekannte Raumfunktionen anzusehen.

Die primäre Welle sei jetzt eine ebene Welle, zu der die Verschiebungen gehören:

$$(58) \quad \begin{cases} \xi_0 = u e^{i\omega t} = A e^{i\omega(t - \frac{x}{q})}, \\ \eta_0 = 0, \\ \xi_0 = 0, \end{cases}$$

$q$  bedeutet die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und ist in bekannter Weise zu berechnen aus

$$(59) \quad q^2 = \frac{1}{\kappa_0 \varrho_0},$$

während  $\omega$  die Schwingungszahl in  $2\pi$  sec. ist.

Die Abweichungen  $\varrho_1$  und  $\kappa_1$  seien beschränkt auf ein kleines Gebiet vom Volumen  $\mathcal{A}$  in der Umgebung des Nullpunktes unseres Koordinatensystems, innerhalb dieses Gebietes werden dieselben als konstant angesehen.

Durch diese Festsetzungen sind die rechten Glieder von (57) vollständig bestimmt.

Zur Berechnung der entsprechenden Partikularlösungen betrachten wir den Einfluß der Glieder mit  $\kappa_1$  einerseits und der Glieder mit  $\varrho_1$  andererseits gesondert.

Im ersten Falle kann gesetzt werden

$$(60) \quad \xi_1 = -\frac{\partial \Pi}{\partial x} e^{i\omega t}, \quad \eta_1 = -\frac{\partial \Pi}{\partial y} e^{i\omega t}, \quad \xi_1 = -\frac{\partial \Pi}{\partial z} e^{i\omega t},$$

für das Potential  $\Pi$  gilt dann die Gleichung

$$(61) \quad \mathcal{A} \Pi = -\frac{\omega^2}{q^2} \Pi = -\frac{\kappa_1}{\kappa_0} \frac{\partial u}{\partial x}.$$

In bekannter Weise liefert der Greensche Satz als Lösung dieser Gleichung für  $\Pi$  den Wert

$$(62) \quad \Pi = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\kappa_1}{\kappa_0} \frac{\partial u}{\partial x} e^{-i\frac{\omega}{q}r} \frac{1}{r} dS;$$

dabei bedeutet  $r$  den Abstand des Aufpunktes von demjenigen Punkte, in dem jeweilig der Wert  $\frac{\kappa_1}{\kappa_0} \frac{\partial u}{\partial x}$  gemessen wird, in unserem Falle also vom Nullpunkt,  $dS$  ist das Raumelement; die Integration ist über den ganzen Raum, beziehungsweise denjenigen Teil des Raumes zu erstrecken, für den  $\frac{\kappa_1}{\kappa_0} \frac{\partial u}{\partial x}$  einen endlichen Wert hat. Beachtet man,

daß diese letztere Größe nur in der Umgebung des Nullpunktes von 0 verschieden ist, dann ergibt die Integration von (62) für  $\Pi$  den Wert:

$$(62') \quad \Pi = -\frac{i}{4\pi} \frac{\kappa_1}{\kappa_0} \frac{\omega}{q} A \Delta e^{-i\frac{\omega}{q}r}.$$

Ganz ähnlich läßt sich der Einfluß von den Gliedern mit  $\rho_1$  berechnen. Differenziert man die drei Gleichungen (57) der Reihe nach, nach  $x, y, z$ , und addiert dieselben nachträglich, dann sieht man, daß  $\frac{\partial \xi_1}{\partial x} + \frac{\partial \eta_1}{\partial y} + \frac{\partial \xi_1}{\partial z}$  als Potential  $-\psi e^{i\omega t}$  aufgefaßt werden kann, aus dem die Verschiebungen folgen nach den Gleichungen:

$$(63) \quad \xi_1 = -\frac{q^2}{\omega^2} \frac{\partial \psi}{\partial x} e^{i\omega t}, \quad \eta_1 = -\frac{q^2}{\omega^2} \frac{\partial \psi}{\partial y} e^{i\omega t}, \quad \xi_1 = -\frac{q^2}{\omega^2} \frac{\partial \psi}{\partial z} e^{i\omega t},$$

während  $\psi$  selbst zu berechnen ist aus

$$(64) \quad \Delta \psi + \frac{\omega^2}{q^2} \psi = -\omega^2 \kappa_0 \frac{\partial}{\partial x} \rho_1 u.$$

Ganz ähnlich wie oben liefert (64) durch Anwendung des Greenschen Satzes

$$v = \frac{\omega^2 \kappa_0}{4\pi} \int \frac{\partial}{\partial x} (\rho_1 u) e^{-i\frac{\omega}{q}r} dS,$$

was durch partielle Integration noch umgeformt werden kann in

$$(65) \quad \psi = -\frac{\omega^2 \kappa_0}{4\pi} \int \rho_1 u \frac{\partial}{\partial x} \frac{e^{-i\frac{\omega}{q}r}}{r} dS.$$

Das Integral kann schließlich ausgeführt werden und ergibt dann für  $\psi$  den Wert:

$$(65') \quad \psi = -\frac{\omega^2 \kappa_0}{4\pi} \rho_1 A \Delta \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{e^{-i\frac{\omega}{q}r}}{r} \right).$$

Das Resultat der obigen Überlegungen können wir folgendermaßen zusammenfassen:

Definiert man ein Potential

$$-X = \Pi + \frac{q^2}{\omega^2} \psi$$

nach (62') und (65') durch die Gleichung:

$$(66) \quad X = \frac{i}{4\pi} \frac{\omega}{q} \frac{\kappa_1}{\kappa_0} A \Delta e^{-i\frac{\omega}{q}r} + \frac{1}{4\pi} \frac{\rho_1}{\rho_0} A \Delta \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{e^{-i\frac{\omega}{q}r}}{r} \right),$$

dann kann die Verschiebung  $v$  der zerstreuten Welle mit den Komponenten  $\xi_1, \eta_1, \xi_1$  berechnet werden aus

$$(67) \quad v = \text{grad } X e^{i\omega t}.$$

Wir gehen jetzt zum wirklichen Fall über, indem wir die Annahme einführen, daß allein die Dichteänderungen  $\rho_1$  primär durch die Wärmebewegung hervorgerufen werden und daß dieselben dann erst sekundär die Änderung  $\kappa_1$  der Kompressibilität erzeugen, eine Annahme, die ganz dem Sinne aller vorhergehenden Überlegungen entspricht. Die Kompressibilität  $\kappa$  ist dann eine Funktion von  $\rho$  und kann von der Stelle  $\rho = \rho_0$  aus nach Potenzen von  $\rho_1$  entwickelt werden. Bleiben wir beim ersten Gliede dieser Entwicklung stehen, dann kann dieselbe auf die Form

$$(68) \quad \kappa = \kappa_0 + \kappa_1 = \kappa_0 + \alpha \kappa_0 \frac{\rho_1}{\rho_0}$$

gebracht werden. Der Entwicklungsfaktor  $\alpha$  ist bei diesem Ansatz eine reine Zahl, und unser Potential  $X$  aus (66) ergibt sich damit zu

$$(69) \quad X = \frac{i}{4\pi} \alpha \frac{\omega}{q} \frac{\rho_1}{\rho_0} A A e^{-i \frac{\omega}{q} r} + \frac{1}{4\pi} \frac{\rho_1}{\rho_0} A A \frac{\partial}{\partial x} \left( e^{-i \frac{\omega}{q} r} \right).$$

Hieraus folgt nach (67) durch Differentiation die Verschiebung, so daß wir jetzt die zerstreute Energie und damit die freie Weglänge berechnen können.

### § 10. Berechnung der freien Weglänge.

Bildet man für ein Medium der oben angenommenen Art einen Ausdruck für die Summe von kinetischer Energie  $T$  und potentieller Energie  $U$  pro  $\text{cm}^3$  und berechnet die Änderungsgeschwindigkeit dieser Energie, dann findet man:

$$\frac{\partial}{\partial t} [T + U] = \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{\rho_0}{2} \left\{ \left( \frac{\partial \xi}{\partial t} \right)^2 + \left( \frac{\partial \eta}{\partial t} \right)^2 + \left( \frac{\partial \zeta}{\partial t} \right)^2 \right\} + \frac{1}{2\kappa_0} \left( \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} \right)^2 \right].$$

Nach Ausführung der Differentiation und unter Benutzung der Bewegungsgleichungen (56) kann dafür auch geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [T + U] = & \frac{1}{\kappa_0} \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\partial \xi}{\partial t} \left( \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} \right) \right\} \right. \\ & \left. + \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \frac{\partial \eta}{\partial t} \left( \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} \right) \right\} + \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \frac{\partial \zeta}{\partial t} \left( \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} \right) \right\} \right] \end{aligned}$$

oder indem man  $\xi, \eta, \zeta$  als Komponenten der vektoriellen Verschiebung  $\mathbf{v}$  auffaßt

$$(70) \quad \frac{\partial}{\partial t} [T + U] - \text{div} \left[ \frac{\text{div } \mathbf{v}}{\kappa_0} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} \right] = 0.$$

Die Energieänderung eines Volumelementes wird also bewirkt durch Strahlung elastischer Wellen, deren Energietransport in üblicher Weise gemessen werden kann durch den Strahlungsvektor

$$(71) \quad \mathfrak{S} = - \frac{\text{div } \mathbf{v}}{\kappa_0} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}.$$

Legen wir jetzt um den Nullpunkt unseres Koordinatensystems eine Kugel mit dem großen Radius  $R$ , dann bekommt man aus (69) mit Rücksicht auf (67) in der Nähe der Kugeloberfläche für  $\text{div } \mathbf{v}$  den Wert

$$\text{div } \mathbf{v} = \Delta X \cdot e^{i\omega t} = -\frac{\omega^2}{q^2} X e^{i\omega t}$$

oder auch

$$(72) \quad \text{div } \mathbf{v} = -\frac{i}{4\pi} \alpha \frac{\omega^3 \varrho_1}{q^3 \varrho_0} \Delta \Delta e^{i\omega \left(t - \frac{r}{q}\right)} + \frac{i}{4\pi} \frac{\omega^3 \varrho_1}{q^3 \varrho_0} \Delta \Delta \cos \vartheta e^{i\omega \left(t - \frac{r}{q}\right)}.$$

Andererseits folgt ebenso für die radiale Komponente von  $\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}$  der Ausdruck:

$$\frac{\partial v_r}{\partial t} = i\omega \text{grad}_r X e^{i\omega t}$$

oder ausgerechnet

$$(72') \quad \frac{\partial v_r}{\partial t} = \frac{i}{4\pi} \alpha \frac{\omega^3 \varrho_1}{q^2 \varrho_0} \Delta \Delta e^{i\omega \left(t - \frac{r}{q}\right)} - \frac{i}{4\pi} \frac{\omega^3 \varrho_1}{q^2 \varrho_0} \Delta \Delta \cos \vartheta e^{i\omega \left(t - \frac{r}{q}\right)},$$

wenn noch in (72) und (72') der Winkel, den die Beobachtungsrichtung mit der  $x$ -Achse bildet, mit  $\vartheta$  bezeichnet wird.

Um schließlich den zeitlichen Mittelwert  $\mathfrak{S}_r$  der radialen Komponente von  $\mathfrak{S}$  zu erhalten, hat man die reellen Teile von (72) und (72') miteinander zu multiplizieren, die Faktoren, welche die Zeit enthalten, zu mitteln und nach (17) durch  $z_0$  zu dividieren. So bekommt man

$$\mathfrak{S}_r = \frac{1}{32\pi^2} \frac{\omega^6 \varrho_1^2 \Delta^2}{z_0 q^3 \varrho_0^2 R^2} (\alpha - \cos \vartheta)^2.$$

Integriert man jetzt noch über die Kugeloberfläche, dann folgt schließlich für die Energie, welche pro Zeiteinheit zerstreut wird, durch die Unregelmäßigkeit von Dichte und Kompressibilität im kleinen Volumen  $\Delta$  der Wert:

$$(73) \quad \frac{1}{8\pi} \frac{\omega^6 \varrho_1^2}{z_0 q^5 \varrho_0^2} \Delta^2 \Delta^2 (\alpha^2 + \frac{1}{3}).$$

Wir betrachten jetzt das kleine Volumen  $S$ , welches bei den Rechnungen des § 8 eingeführt wurde, als ein großes Vielfache von  $\Delta$  und setzen vorübergehend  $S = n\Delta$ . In  $S$  selbst sind also die Schwankungen von  $\varrho$  und  $z$  an verschiedenen Stellen verschieden, während der Bruchteil  $\Delta$  dieses Volumens so klein gewählt ist, daß innerhalb desselben  $\varrho_1$  und  $z_1$  als konstant angesehen werden können. Aus (73) folgt dann, daß das Volumen  $S$  im Mittel die Energie

$$(74) \quad \frac{S}{8\pi} \frac{\omega^6 \Delta^2}{z_0 q^5 \varrho_0^2} (\alpha^2 + \frac{1}{3}) \frac{\Sigma \varrho_1^2 \Delta}{n} = \frac{S}{8\pi} \frac{\omega^6 \Delta^2}{z_0 q^5 \varrho_0^2} (\alpha^2 + \frac{1}{3}) \varrho_1^2 \Delta$$

zerstreut, wenn  $\varrho_1^2 \Delta$  der Mittelwert von  $\varrho_1^2 \Delta$  bedeutet und wenn über das Volumen  $S$  eine ebene Welle mit der Amplitude  $\Delta$  hinweg-



streicht. Was uns noch zu tun übrigbleibt, ist nur die Bestimmung von  $\overline{\varrho_1^2 \mathcal{A}}$ .

Beschränken wir uns auf hohe Temperaturen, dann kann der Wert dieser Schwankung ausgerechnet werden durch Anwendung des Maxwell-Boltzmannschen Verteilungssatzes, wie das schon von Smoluchowski und Einstein bei Gelegenheit von Rechnungen über die Opaleszenz gezeigt wurde.

Ist das kleine Volumen  $\mathcal{A}$  gedehnt auf  $\mathcal{A} + \delta$ , dann ist darin eine Energie aufgespeichert, welche sich berechnet zu

$$\frac{\delta^2}{2 \kappa_0 \mathcal{A}}.$$

Die Wahrscheinlichkeit einer Dehnung zwischen  $\delta$  und  $\delta + d\delta$  ergibt sich damit zu

$$\text{const } e^{-\frac{\delta^2}{2 \kappa_0 \mathcal{A} k T}} d\delta,$$

so daß man den Mittelwert des Quadrates von  $\delta$  berechnen kann nach der Formel:

$$(75) \quad \overline{\delta^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\delta^2}{2 \kappa_0 \mathcal{A} k T}} \delta^2 d\delta}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\delta^2}{2 \kappa_0 \mathcal{A} k T}} d\delta} = \kappa_0 \mathcal{A} k T.$$

Nun ist aber die Dichteschwankung  $\varrho_1$  mit  $\delta$  verknüpft durch die Beziehung

$$(76) \quad \frac{\varrho_1}{\varrho_0} = -\frac{\delta}{\mathcal{A}},$$

also findet man nach (75) und (76)

$$(77) \quad \overline{\varrho_1^2 \mathcal{A}} = \varrho_0^2 \kappa_0 k T.$$

Setzt man diesen Wert in (74) ein, dann folgt für die im Volumen  $S$  pro sec. zerstreute Energie nach (74) die Darstellung:

$$(78) \quad \frac{3\alpha^2 + 1}{24\pi} \frac{\omega^6}{q^5} \mathcal{A}^2 k T S.$$

Andererseits trägt die primäre Welle mit der Verschiebung (58) durch ein  $\text{cm}^2$  senkrecht zur  $x$ -Achse pro sec. die Energie

$$(79) \quad \frac{1}{2} \frac{\omega^2}{\kappa_0 q} \mathcal{A}^2.$$

Identifizieren wir den Wert (79) mit der Strahlungsintensität  $K$  aus (47), dann folgt unter Berücksichtigung von (78) für die Definitionsgleichung (47) der freien Weglänge die Form:

$$dK = -\frac{3\alpha^2 + 1}{12\pi} \frac{\kappa_0 \omega^4}{q^4} k T K ds,$$

d. h. die gesuchte freie Weglänge kann berechnet werden nach der Formel:

$$(80) \quad l = \frac{1}{4\pi^3} \frac{3}{3\alpha^2 + 1} \frac{q^4}{\kappa_0 \nu^4} \frac{1}{k T},$$

wenn wir noch an Stelle von  $\omega$  die Schwingungszahl  $\nu$  pro sec. einführen.

### § 11. Berechnung der Wärmeleitfähigkeit.

In § 8 haben wir unter Benützung der dort definierten freien Weglänge  $l$  für die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  die Formel gefunden (Gl. (54))

$$(81) \quad \lambda = \frac{eq}{4} l c,$$

im vorigen Paragraphen haben wir durch eine Überschlagsrechnung für  $l$  die Beziehung

$$(82) \quad l = \frac{1}{4\pi^3} \frac{3}{3\alpha^2 + 1} \frac{q^4}{\kappa_0 \nu^4} \frac{1}{k T}$$

erhalten (Gl. (80)); eine Kombination dieser beiden Gleichungen liefert also für  $\lambda$  den Wert:

$$(83) \quad \lambda = \frac{1}{16\pi^3} \frac{3}{3\alpha^2 + 1} \frac{eq^5}{\kappa_0 \nu^4} \frac{c}{k T}.$$

Ehe wir diese Beziehung numerisch erläutern, wollen wir zunächst noch ausdrücklich darauf hinweisen, daß dieselbe nur zu einer ganz vorläufigen Orientierung dienen kann. Nicht allein wurde nämlich die ganze Wärmebewegung so behandelt, als ob die im Kristall hin und her laufenden Wellen alle dieselbe Schwingungszahl  $\nu$  hätten, aber außerdem wurde die Zerstreuung und damit  $l$  berechnet für ein elastisches Medium, das den Raum stetig erfüllt und das obendrein durch die einzige elastische Konstante  $\alpha$  zu charakterisieren ist. Weder die Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $q$ , noch die Schwingungszahl  $\nu$  können also als genau definiert gelten, was um so mehr ins Gewicht fällt, als  $q$  und  $\nu$  mit so hohen Potenzen in der Formel (83) vorkommen. Wenn wir aber trotzdem einige numerische Überlegungen an (83) anknüpfen, dann geschieht das erstens deshalb, weil die rätselhafte umgekehrte Proportionalität mit  $T$ , welche das Experiment ergab, in ganz natürlicher Weise in der Formel auftritt und weil zweitens noch zu zeigen ist, daß die Schwankungen tatsächlich ein Resultat der richtigen Größenordnung zu liefern imstande sind.

Für Steinsalz bestimmte Eucken die Wärmeleitfähigkeit<sup>1)</sup> bei

1) Wir runden alle Zahlen auf 2 Dezimalen ab, wie es dem oben Gesagten entspricht.

$0^\circ \text{C.}$  zu  $\lambda = 0,017 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ , die Dichte  $\rho$  ist  $2,2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  und die spezifische Wärme  $c = 0,21 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$ . Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $q$  bestimmen wir, der Näherung von § 10 entsprechend, aus Kompressibilität  $\kappa$  und Dichte  $\rho$  nach (59) zu

$$q = \frac{1}{\kappa^{\frac{1}{2}} \rho^{\frac{1}{2}}} = 3,3 \cdot 10^5 \frac{\text{cm}}{\text{sec}},$$

wobei  $\kappa = 4,2 \cdot 10^{-12} \frac{\text{cm} \cdot \text{sec}^2}{\text{g}}$  gesetzt wurde. Dem beobachteten Wert von  $\lambda$  entspricht dann nach (81) eine freie Weglänge

$$(84) \quad l = 4,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$$

für die Temperatur  $T = 273$ .

Lassen wir andererseits zunächst noch  $\alpha$  unbestimmt, dann erfordert die Berechnung von  $l$  nach (82) die Kenntnis der Schwingungszahl  $\nu$ . Nimmt man für  $\nu$  den Wert an, welcher der beobachteten Reststrahlenwellenlänge von  $54\mu$  entspricht, dann ergibt sich

$$\nu = 5,6 \cdot 10^{12} \frac{1}{\text{sec}}$$

und damit nach der theoretischen Formel (82) unter Benutzung der oben angegebenen Zahlenwerte:

$$(85) \quad l = \frac{3}{3\alpha^2 + 1} \cdot 6,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$$

Berechnet man dagegen  $\nu$  nach der Einsteinschen Formel aus Atomgewicht, Dichte und Kompressibilität, wobei für das Atomgewicht der Mittelwert 29 eingesetzt wird, dann erhält man

$$\nu = 2,3 \cdot 10^{12} \frac{1}{\text{sec}}$$

und damit nach (82):

$$(86) \quad l = \frac{3}{3\alpha^2 + 1} \cdot 190 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$$

Es erübrigt jetzt noch über die Größe von  $\alpha$  eine Angabe zu machen. Nach unserem Ansatz (68) mißt  $\alpha$  die Veränderlichkeit von  $\kappa$  bei zunehmender Dichte, es ist also eine Zahl, welche nach dem vorhergehenden Teile über die Zustandsgleichung wesentlich für die thermische Ausdehnung des Körpers maßgebend ist. Setzt man die für den Verlauf der spezifischen Wärme maßgebende charakteristische Temperatur  $\Theta$  an in der Einsteinschen Form:

$$\Theta = \frac{\text{const}}{\rho^{\frac{1}{6}} \kappa^{\frac{1}{2}}}$$

und entwickelt  $\rho$  und  $\kappa$  nach Potenzen der kleinen Abweichungen  $\rho_1$  und  $\alpha \frac{\rho_0}{\rho_1}$  (vgl. (68)), dann folgt

$$\Theta = \frac{\text{const}}{\rho_0^{\frac{1}{6}} \kappa_0^{\frac{1}{2}}} \left[ 1 - \frac{3\alpha + 1}{6} \frac{\rho_1}{\rho_0} \right].$$

Nun kann aber  $\varrho_1$  identifiziert werden mit  $-\frac{J}{V_0}$  aus der Entwicklung (26), der dort eingeführte Entwicklungskoeffizient  $\alpha$  hängt demnach mit  $\alpha$  zusammen mittels der Formel

$$\alpha = -\frac{3\alpha + 1}{6}.$$

Andererseits gilt näherungsweise der Grüneisensche Satz, wonach die totale Volumvermehrung  $\Delta$  vom absoluten Nullpunkt aus gerechnet sich nach (34) ergibt zu:

$$\Delta = \alpha \kappa U,$$

oder anders ausgedrückt,  $\alpha$  kann berechnet werden aus kubischer Ausdehnungskoeffizient  $\beta$ , spezifische Wärme  $c$ , Kompressibilität  $\kappa$  und Dichte  $\varrho$  nach der Formel (vgl. die Rechnung auf S. 32)

$$\alpha = \frac{\beta}{\kappa \varrho c}.$$

Setzt man die oben angegebenen Werte für  $\kappa$ ,  $\varrho$  und  $c$  ein und substituiert für  $\beta$  den Fizeauschen Wert  $6,7 \cdot 10^{-5}$ , dann folgt

$$\alpha = 0,82$$

und damit

$$\alpha = -2,0.$$

Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, daß auch diese Rechnung nur eine ungefähre Bestimmung von  $\alpha$  bezweckt.

Schließlich setzen wir nun noch den gefundenen Wert von  $\alpha$  in (85) und (86) ein und bekommen dann für die freie Weglänge bei 0° C. in Steinsalz die theoretischen Werte

$$l = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm} \quad \text{oder} \quad l = 44 \cdot 10^{-7} \text{ cm},$$

je nachdem wir die Schwingungszahl bestimmen aus der Reststrahlenwellenlänge oder aus der Kompressibilität nach der Einsteinschen Formel. Die Euckenschen Versuchsergebnisse erfordern den Wert (84)

$$l = 4,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm},$$

man sieht also, daß trotz der vielen Vereinfachungen in der Rechnung die Größenordnung von  $l$  und damit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  theoretisch berechnet werden kann. Auf die Tatsache, daß die umgekehrte Proportionalität mit der Temperatur besteht, braucht wohl nicht näher eingegangen zu werden, denn gerade dieses war ja der wesentliche Punkt, der uns dazu führte, die Schwankungen im Innern des Kristalls als Ursache für die Zerstreuung einzuführen. Er ist zugleich die Hauptstütze für die ganzen Überlegungen.

Fragen wir weiter noch danach, ob die Sonderstellung des Diamanten in bezug auf die Wärmeleitfähigkeit durch die Formel richtig zum Ausdruck gebracht wird, dann müssen wir auch diese Frage bejahen. Nur ist in diesem Falle die Aussicht auf eine numerisch richtige Vorausberechnung nach (83) noch weiter vermindert, da die Tem-



peratur  $T = 273$  bei Diamant nicht mehr als hohe Temperatur angesehen werden kann. Außerdem fehlen noch Daten über die Kompressibilität, und müssen wir uns damit zufrieden geben, dieselbe rückwärts aus der Kurve für die spez. Wärme zu berechnen. Für die Schwingungszahl  $\nu$  setzen wir den Wert  $\nu = 3,0 \cdot 10^{13}$  einer charakteristischen Temperatur  $\Theta = 1450$  entsprechend, die wir deshalb wählen, weil nun die Kompressibilität nach der ursprünglichen Einsteinschen Formel berechnet werden soll. Mit  $\rho = 3,50$  ergibt sich daraus  $\alpha = 3,78 \cdot 10^{-14}$ , also erheblich kleiner wie für andere Körper, wie das qualitativ den Tatsachen entspricht. Welche Unsicherheit hier indessen besteht, wird klar, wenn man bedenkt, daß Richards  $\alpha$  auf  $5 \cdot 10^{-13}$  schätzt. Mit dem ersteren Wert weiter rechnend folgt für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $q = 2,76 \cdot 10^6 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ . Andererseits ist bei  $0^\circ \text{C}$ . der kubische Ausdehnungskoeffizient  $\beta = 2,55 \cdot 10^{-6}$  und die spezifische Wärme  $c = 0,103 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$ . Aus diesen Werten folgt wie oben  $\alpha = -9,29$  und damit  $l$  nach (82) zu

$$l = 4,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm.}$$

Die freie Weglänge wird also erheblich größer wie z. B. für Steinsalz. Setzt man nun die angegebenen Werte in (81) ein, dann folgt für  $\lambda$  der Wert

$$\lambda = 1,2 \frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec}}.$$

Durch diese Zahl wird die Sonderstellung des Diamanten tatsächlich richtig beleuchtet, wenn der Wert selbst auch wesentlich zu groß ist.

Betrachtet man die Ausführungen über die Wärmeleitfähigkeit als Ganzes, dann wird schon ein flüchtiger Blick genügen, um dieselben richtig als ganz grobe Überschlagsrechnung einzuschätzen. Das ist in solchem Grade der Fall, daß man sich nicht einmal gezwungen fühlen muß, die Grundlagen der Überlegung als richtige anzuerkennen. Doch müssen die natürliche Einführung der von dem Euckenschen Gesetz geforderten umgekehrten Proportionalität mit der Temperatur und die qualitative Bestätigung der vom Diamanten eingenommenen Sonderstellung das Urteil auch wieder in günstigem Sinne beeinflussen. Alles in allem genommen scheint uns die genauere theoretische Verfolgung des Problems in obigem Sinne, beim atomistisch aufgebauten Körper unter richtiger Berücksichtigung der Verteilung der Energie auf die verschiedenen Schwingungszahlen durchaus geboten. Ich habe die Absicht, über ein weiteres Eindringen in dieser Richtung demnächst zu berichten. Vorläufig begnügen wir uns damit, das Problem im obigen Sinne theoretisch formuliert zu haben, damit die Idee von Anfang an der allgemeinen Kritik preisgegeben ist, in der Überzeugung, daß gerade in dieser Weise sich am ehesten zeigen wird, ob sie lebensfähig ist.

# KINETISCHE THEORIE FESTER KÖRPER

VON

**W. NERNST**



## § 1. Einleitung.

Der feste Zustand ist bekanntlich dadurch charakterisiert, daß die kleinsten Teilchen an bestimmte Gleichgewichtslagen gebunden sind. Man stellt sich dies in der Regel so vor, daß das resultierende Gleichgewicht aus der Konkurrenz von anziehenden und abstoßenden Kräften entsteht.

Die kinetische Theorie der Wärme fügt zu diesen Annahmen noch hinzu, daß die kleinsten Teilchen in fortwährender Bewegung sich befinden; wir müssen offenbar annehmen, daß die Natur der Wärmebewegung sich ändert, wenn wir irgendwelche äußeren Kräfte auf den Körper einwirken lassen.

Diese Bemerkung, so einfach und fast selbstverständlich sie wohl ist, blieb trotzdem in der Theorie der festen Körper häufig unberücksichtigt, und die Mehrzahl der bisher über den festen Aggregatzustand angestellten Berechnungen wird dadurch hinfällig oder muß wenigstens erheblich modifiziert werden. Der Weg, der hier zu beschreiten ist, liegt jedoch meines Erachtens klar zutage.

Das Mittel, um uns von der erwähnten Fehlerquelle zu befreien, besteht nämlich darin, daß man die Betrachtungen und Rechnungen zunächst auf den absoluten Nullpunkt reduziert, und hiervon ausgehend, unter Benutzung des vom Referenten aufgestellten Wärmethorems, die Zustandsgleichung für höhere Temperaturen ableitet; man muß mit anderen Worten den analogen Weg einschlagen, auf welchem sich die Beziehungen zwischen chemischer Energie und Wärmeentwicklung ergaben.

Um ein Beispiel zu erwähnen, so ist es für genauere Rechnungen nicht gestattet, die von Debye einerseits, von Born und von Karman andererseits gegebenen Formeln zur Berechnung spezifischer Wärmen aus den elastischen Eigenschaften einfach in der Weise zu verwenden, daß man die bei einer gegebenen Temperatur gemessenen elastischen Größen in diese Formel einsetzt und die spezifischen Wärmen bei der gleichen Temperatur daraus ableitet. Dies ist aus demselben Grunde nicht gestattet, aus welchem man nicht einfach die elektromotorische Wirksamkeit kondensierter Systeme aus der Wärmeentwicklung berechnen darf. Man muß vielmehr die gemessenen elastischen Größen (etwa wie es Grüneisen<sup>1)</sup> für andere Zwecke getan hat) auf den ab-

1) Verh. d. D. Phys. Ges. **13** 426 (1911).



soluten Nullpunkt reduzieren und vermag dann hier und auch in der Nähe des absoluten Nullpunktes, woselbst der Einfluß der Wärmebewegung verschwindend klein von hinreichend hoher Ordnung wird, die Wärmekapazität exakt zu berechnen. Nur wenn die elastischen Konstanten keine Temperaturfunktionen sind, würden die erwähnten Formeln auch für höhere Temperaturen gelten.

## § 2. Die Kohäsionskräfte.

Wenn wir hier und im folgenden von der sogenannten Nullpunktsenergie absehen, deren Existenz für die Mehrzahl der in meinem Referate behandelten Fragen unwesentlich sein dürfte, so können wir konstatieren, daß die Wirkung der im § 1 besprochenen Kohäsionskräfte, welche die Festigkeit, die Härte, die Sublimationswärme und viele andere Eigenschaften des festen Zustandes bedingen, rein, d. h. ungestört durch Änderungen der Wärmebewegung, nur bei sehr tiefen Temperaturen zur Geltung kommt. Genau so wie die kinetische Theorie der Gase in ihrer einfachsten Form nur dann richtige Ergebnisse liefert, wenn man die Betrachtung auf starkverdünnte Gase beschränkt, so sind einfache Formeln für das Verhalten der Stoffe offenbar am ehesten dann zu erwarten, wenn man sich auf tiefe Temperaturen beschränkt.

Eine zweite Vereinfachung kann sich die Theorie in der Weise schaffen, daß man analog zur Theorie einatomiger Gase, zunächst nur solche feste Stoffe ins Auge faßt, deren Bausteine aus einzelnen Atomen bestehen. Allerdings werden wir später sehen, daß wahrscheinlich bei tiefen Temperaturen auch die Theorie derjenigen festen Stoffe, deren kleinste Teilchen aus mehratomigen Molekülen gebildet sind, in gleicher Weise sich behandeln läßt.

Wir wollen uns nun die Frage nach der Natur der Kräfte vorlegen, welche die kleinsten Teilchen in ihrer Ruhelage festhalten, und erst hierauf die Versuche kurz besprechen, die auf die Klarlegung der Frage hinzielen, wie diese Kräfte von der Entfernung zweier Atome (oder Moleküle) abhängig sind.

Was den ersten Punkt anlangt, so hat sich kürzlich Herrn Lindemann und mir<sup>1)</sup> die Vermutung aufgedrängt, daß die erwähnten Kräfte im Wesen mit den chemischen Affinitätskräften identisch sind, und zwar war folgendes der Weg, der uns, wie ich glaube, fast notgedrungen zu dieser Auffassung hinführte.

Das Verhalten des Diamants, was seine spezifische Wärme anlangt, ergab sich nach den von mir ausgeführten Messungen der spezi-

1) Sitzungsber. der Preuß. Akad. d. Wiss. vom 12. Dez. 1912.

fischen Wärme als genau das gleiche wie dasjenige einatomiger Stoffe. Ich war früher geneigt, dem Diamanten ein ziemlich kompliziertes Molekül zuzuschreiben, und erklärte dieses Verhalten gegenüber der spezifischen Wärme damit, daß zwar sein Molekül recht kompliziert wäre, in diesem Molekül aber die verschiedenen Kohlenstoffatome gleich gebunden wären. Der weitere Ausbau der Theorie der spezi-

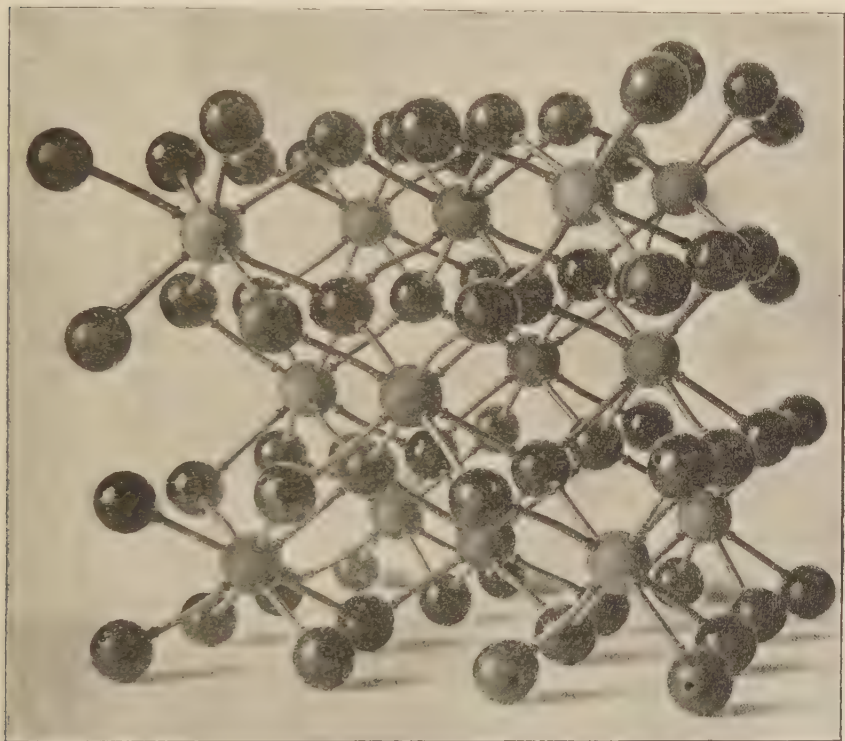


Fig. 1.

fischen Wärme macht aber, wie wir in den nächsten Abschnitten sehen werden, diese Auffassung sehr unwahrscheinlich, und so mußte ich mich denn doch entschließen, auch den Diamanten als einatomig anzusehen. Dann aber liegt es sehr nahe, auf den Diamanten die Prinzipien der organischen Strukturchemie anzuwenden. Es entsteht so die Frage: kann man aus dem bekannten Tetraedermode'll einen regulären Kristall aufbauen — denn Diamant kristallisiert bekanntlich im regulären System —, dergestalt, daß die Kohlenstoffvalenzen sich immer paarweise absättigen? Nach vielen Versuchen (es war dies nicht so einfach, wie es ursprünglich schien) fand Herr von Siemens, einer meiner Assistenten, das Modell, das vorstehend abgebildet ist. Die schwarzen Kugeln sind die Kohlenstoffatome, die weißen Kugeln

bedeuten Punkte, in denen je acht Valenzen sich paarweise absättigen.<sup>1)</sup>

Die wenigen chemischen Tatsachen, die zur Prüfung dieser Konstitutionsformel dienen können, sind der Auffassung günstig; bei der Oxydation gab Diamant bisher nur Kohlenoxyd, im Gegensatz zum Graphit, dessen Molekül nach dem Verhalten seiner spezifischen Wärme kompliziert zusammengesetzt ist und welches entsprechend bei der Oxydation komplizierte Substanzen (Graphitsäure) liefert.

Wichtiger zur Stütze unserer Auffassung sind folgende Momente: kein Element außer dem Kohlenstoff besitzt so die Fähigkeit der gegenseitigen Absättigung, und wir müssen daher vermuten, daß im Diamant die Kohlenstoffatome sehr fest gebunden sind. In der Tat besitzt der Diamant einen ungewöhnlich hohen Schmelzpunkt, sicherlich über 3000 Grad, und, was besonders charakteristisch ist, eine sehr große Härte. Seine geringe Kompressibilität und seine starke Abweichung vom Gesetze von Dulong und Petit erklären sich ebenfalls aus der starken gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffatome, wie wir später noch sehen werden. Dem Kohlenstoff ähnlich verhalten sich auch einige andere ausgesprochen vierwertige Elemente, besonders Silizium und Titan.

Das Gegenstück zum Kohlenstoffe, Silizium und Titan, bei denen infolge der Vierwertigkeit die Valenzkräfte sich bei der Kristallbildung besonders günstig zu betätigen vermögen, sind offenbar die valenzlosen, sogenannten Edelgase, die entsprechend sämtlich sehr niedrige Schmelzpunkte aufweisen, bei denen also mit der relativ langsamen Schwingungszahl der Atome eine lockere gegenseitige Bindung vereinigt ist. Wahrscheinlich werden die festen Edelgase auch durch große Weichheit ausgezeichnet sein, was allerdings noch zu prüfen wäre, wie überhaupt die Art der Verfestigung und die Frage, ob letztere mit einer richtigen Kristallbildung verbunden ist, bei den Edelgasen noch näherer Untersuchung bedarf.<sup>2)</sup>

1) Unmittelbar nach meinem Vortrage machte mich Herr Schoenflies darauf aufmerksam, daß man noch einfacher unter den oben angegebenen Bedingungen die Tetraedermodele zu einem dem regulären System entsprechenden Punktgebilde aufbauen könne, er war später so freundlich, unter Hinweis auf S. 539 seines bekannten Werkes „Kristallsysteme und Kristallstruktur“ (Leipzig 1890) brieflich noch nähere Erläuterungen zu geben. Es war sofort klar (schon im Hinblick darauf, daß ein Kreuzen der Valenzen bei diesem neuen Modelle vermieden ist), daß das neue Modell vorzuziehen sei. Fast zur Gewißheit wird dies in Anbetracht des Umstandes, daß die Herren W. H. u. W. L. Bragg mit Hilfe der Röntgenstrahlanalyse (Proc. Roy. Soc. **89**, S. 284, 1913 ebenfalls zu diesem Modelle gelangt sind.

2) Nach den neuen Untersuchungen W. Wahls (Proc. Royal Soc. A **97** 1912 S. 371) kristallisiert Argon regulär; die Messung der spezifischen Wärme und anderer Eigenschaften des festen Argons wird besonders wichtig sein.

Bei den Alkalimetallen finden wir als Begleiterscheinung ihrer Einwertigkeit Weichheit und niedrigen Schmelzpunkt; beim Kupfer und Gold und wohl auch beim Silber können bereits mehrere Valenzen sich bei der Kristallbildung betätigen, und wir finden hier demgemäß hohe Schmelzpunkte und größere Härte. Übrigens besitzt gerade diese Gruppe ausgesprochene Nebenvalenzen, die sich in der ungewöhnlichen Fähigkeit dieser Elemente zur Bildung von komplexen Verbindungen äußern.

Die Erdalkalimetalle und die sonstigen zweiwertigen Elemente sind härter als die Alkalimetalle und haben höhere Schmelzpunkte; eine Ausnahme macht das Quecksilber, doch schmilzt dieses Element wahrscheinlich nicht einatomig; wenigstens rechnet man aus mancherlei Gründen<sup>1)</sup>, in erster Linie aus dem Verlaufe der spezifischen Wärme, das flüssige Quecksilber zu den assoziierenden Flüssigkeiten, und der niedrige Schmelzpunkt würde deshalb in ähnlicher Weise wie bei den Metalloiden zu erklären sein (s. w. u.). Ähnlich verhalten sich Antimon und Wismut, vielleicht auch Zinn, von denen die zwei ersteren sogar auch im Dampfzustande mehratomige Moleküle besitzen, wie von Biltz und V. Meyer<sup>2)</sup> nachgewiesen wurde.

Bor und seine Homologe ordnen sich betreffs der Schwingungszahl gut zwischen die drei- und vierwertigen Elemente ein.<sup>3)</sup>

Die Metalloide, zunächst Stickstoff und seine Homologe, die dreibis fünfwertig sind, sodann Sauerstoff und seine Homologe, die zwei- und sechswertig sind, schließlich Fluor und seine Homologe, die ein- und siebenwertig sind, besitzen hiernach eine größere Zahl von chemischen Valenzen, die sich bei der Kristallbildung betätigen könnten; wir hätten daher auch hohe Schmelzpunkte zu erwarten, wenn diese Elemente beim Schmelzen sich in die Atome spalten würden. Dies ist aber, wie wir wissen, nicht der Fall; Stickstoff, Sauerstoff usw. liefern beim Schmelzen Doppelatome, Phosphor liefert Moleküle der Formel  $P_4$ , Schwefel solche der Formel  $S_8$ , und vielleicht sind noch komplizierter zusammengesetzte Moleküle in den letzten beiden Fällen im flüssigen Element vorhanden. Beim Schmelzen werden hier also nur Nebenvalenzen gelöst, und so erklärt sich der niedrige Schmelzpunkt der erwähnten Metalloide. Im kristallisierten Zustande bilden daher bei diesen Elementen höchstwahrscheinlich auch nicht die einzelnen Atome die Raumpunkte des Kristallgitters, sondern es ist hier z. B.  $N_2$ ,  $P_4$ ,  $S_8$  usw. anzunehmen.

1) Vgl. auch seine von Liebenow diskutierte elektrische Leitfähigkeit. Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 515 (1898).

2) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **22**, 725 (1889).

3) Vgl. hiermit auch die bemerkenswerten Ausführungen von W. Biltz, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 670 (1911).



Elemente, wie Wolfram, Platin, Osmium usw. dürften als ausgesprochene Metalle einatomig schmelzen; ihrer Fähigkeit, hochwertige Verbindungen zu binden, entspricht ihr hoher Schmelzpunkt.

Natürlich darf von den vorstehenden Betrachtungen nicht erwartet werden, daß sie bereits alle Einzelheiten des Schmelzpunktes und der Härte chemischer Elemente erklären können; man muß u. a. auch mit der Möglichkeit rechnen, daß es von der chemischen Affinität verschiedene Valenzkräfte gibt, und daß etwa bei der Bildung von Kristallen ähnliche Kohäsionskräfte mitwirken, wie man sie als zwischen den Molekülen von stark komprimierten Gasen und Flüssigkeiten wirksam annimmt. Trotzdem kann man es wohl jetzt schon als wahrscheinlich ansehen, daß Valenzkräfte es hauptsächlich sind, welche die Festigkeit und Starrheit der Kristalle bedingen. Übrigens sind die weiter folgenden Betrachtungen von dieser speziellen Hypothese unabhängig.

Von fundamentaler Bedeutung ist ferner die Frage nach dem *Kraftgesetz* der Kohäsion. Bekanntlich hat man bisher immer angenommen, daß der konstante Abstand, welchen die Atome eines festen Körpers unter gegebenen äußeren Verhältnissen einnehmen, durch die Konkurrenz von anziehenden und abstoßenden Kräften bedingt sei. Man hat auch unter Anwendung der gewöhnlichen Potentialtheorie die spezielle Form der in Frage kommenden beiden Kraftgesetze abzuleiten gesucht, und insbesondere verdanken wir in neuerer Zeit Grüneisen<sup>1)</sup> sehr wertvolle Untersuchungen. Es sei jedoch hier nochmals betont, daß auch unter der Voraussetzung der Gültigkeit der betreffenden Kraftgesetze aus den eingangs erwähnten Gründen z. B. die Arbeit, die bei der Kompression eines festen Stoffes aufzuwenden ist, nur beim absoluten Nullpunkt und unmittelbar oberhalb desselben mit Hilfe dieser Kraftgesetze richtig berechnet werden kann.

### § 3. Energieinhalt fester Stoffe.

Es führen aber nun derartige Kraftgesetze bei Hinzuziehung der Prinzipien der kinetischen Theorie notwendig zu dem Resultate, daß für tiefe Temperaturen das Gesetz von Dulong und Petit völlig exakt gelten müsse, also zu einem völligen Widerspruch mit der Erfahrung. Die Einführung der Quantentheorie, welche diesen Widerspruch beseitigt, hebt im Grunde derartige Kraftgesetze wieder auf; die Kenntnis des wahren Kraftgesetzes wird uns vielleicht einst in den Stand setzen, ohne Zuziehung der Quantentheorie zu richtigen Resultaten zu gelangen, oder es wäre mit anderen Worten denkbar, daß die Quantentheorie von der Entwicklung der fraglichen, wahrscheinlich höchst

1) Vgl. besonders Ann. d. Phys. [4] 39 257 (1912).

absonderlichen Kraftgesetze absorbiert werden könnte. Da die den Lichtäther erfüllende Strahlung offenbar als durch die Bewegung materieller Atome hervorgerufen angesehen werden darf, so würde die Kenntnis des fraglichen Kraftgesetzes, etwa indem man den Bewegungszustand der Atome eines festen Körpers unter dem Einfluß der Stöße der Moleküle eines umgebenden idealen Gases berechnet, ohne weiteres zur Aufstellung auch der Strahlungsgesetze führen.

Man stellt in neuerer Zeit wohl die Forderung auf, daß man von dem Strahlungsgesetz als etwas Gegebenem ausgehen und sich die Frage vorlegen solle, wie sich Elektronen oder geladene Atome im Strahlungsfelde bewegen müssen. Zweifellos wird diese Rechnung meistens zur wahren oder wenigstens zu einer thermodynamisch möglichen Wärmebewegung führen. Trotzdem aber muß diese Methode, obwohl sie wertvolle Resultate liefern kann, nur als ein Notbehelf bezeichnet werden; denn das primäre ist doch die Wärmebewegung der Elektronen oder Atome, und sie ist es, die dem Äther die Strahlung aufzwingt. Nehmen wir ungeladene Atome an, wozu man doch sicherlich berechtigt ist, so würde z. B. auch absolute Ruhe derselben mit dem Strahlungsgesetz vollkommen verträglich sein, d. h. wir kommen hier offenbar zu einem ganz unrichtigen Resultat.

Allgemeiner und daher rationeller ist folgende Fragestellung: wie bewegen sich ungeladene Atome, die wir uns irgendwie gebunden, z. B. zu einem festen Körper vereinigt denken können, unter dem Einfluß der Stöße der Atome eines einatomigen Gases?

Sind wir in der Lage, diese Rechnung ausführen zu können, so können wir nach allen Analogien, ohne daß die Art der Wärmebewegung geändert wird, uns die gebundenen Atome auch elektrisch geladen denken: der Strahlungsinhalt, den sie dem Äther aufzwingen, führt uns dann zu den Strahlungsgesetzen.

Alle Schwierigkeiten wären wahrscheinlich beseitigt, wenn wir nur folgende (vielleicht einfachste) Fragestellung beantworten könnten: wie bewegt sich ein Masseteilchen, das mit einem im Raume irgendwie fixierten Punkt starr verbunden ist, doch so, daß eine reibungslose Drehung um diesen Punkt möglich ist, unter dem Einfluß der Stöße von Gasmolekülen?

Die gewöhnliche Mechanik führt (wenn wir uns das betreffende Masseteilchen geladen denken), zu der von Rayleigh abgeleiteten und gleichzeitig von ihm abgelehnten Strahlungsformel; die Frage ist: wie müssen die Bewegungsgesetze eines rotierenden Punktes oder die Stoßgesetze (oder beides) abgeändert werden, um zum wahren Strahlungsgesetz (und natürlich auch zu den wahren Gesetzen der spezifischen Wärme) zu gelangen?

Offenbar gilt allgemein der Satz, daß die richtige Berechnung

der Wärmebewegung eines thermodynamisch denkbaren Modells auch zu richtigen Strahlungsgesetzen führen muß.

Wir wenden uns nunmehr der Frage nach dem Energieinhalt fester Stoffe zu. Wie Boltzmann gezeigt hat, führt die statistische Mechanik zu dem Ergebnis, daß die kinetische Energie der Atome fester Körper ebenso groß sein muß wie die der Atome eines einatomigen Gases; solange die auf jedes Atom wirkenden inneren Kräfte der Entfernung desselben aus seiner Ruhelage proportional oder noch allgemeiner lineare Funktionen seiner Koordinatenänderungen sind, muß die potentielle Energie ebenso groß sein wie die kinetische.<sup>1)</sup>

Nun mag das Kraftgesetz zwischen den Atomen so kompliziert sein, wie es wolle, bei hinreichend kleinen Verschiebungen aus der Ruhelage muß die Kraft, die es in die Ruhelage zurücktreibt, der Entfernung aus der Ruhelage proportional sein, und z. B. alle Theorien der Elastizität operieren mit dieser Annahme. Daraus folgt also, daß bei hinreichend tiefen Temperaturen sowohl für Elemente wie für Verbindungen das Gesetz von Dulong und Petit, bzw. seine Verallgemeinerung nach Kopp-Neumann, gelten muß.

Es ergeben sich so die Formeln für Energieinhalt  $E$  und für die Atomwärme  $C_v$  bei konstantem Volumen

$$(I) \quad E = 3RT, \quad C_v = 3R.$$

Die neueren Untersuchungen haben gezeigt, daß die Gleichung

$$(1) \quad C_v = 3R = 5,96$$

für viele Stoffe, wenn man dem Schmelzpunkte nicht zu nahe kommt, mit großer Genauigkeit gilt. In der Nähe des Schmelzpunktes ergeben sich meistens höhere Werte, und zwar, wie ausdrücklich betont sei, sowohl bei metallisch leitenden Stoffen, wie bei Nichtmetallen.<sup>2)</sup> (Blei hat in der Nähe des Schmelzpunktes  $C_p = 6,61$ , Jod  $C_p = 6,64$ , die Korrektur auf  $C_v$  scheint den Überschuß über  $3R$  nicht ganz zu beseitigen.)

Ein zwingender Anlaß, dies Ansteigen über den Normalwert durch irgendwelche neuartige Hypothesen erklären zu wollen, liegt also nicht vor; naheliegend ist es so zu deuten, daß die oben erwähnten Bedingungen bezüglich der Kräfte, welche die Atome in die Ruhelage zurückführen, nicht mehr erfüllt sind.

Der anderen sehr viel bedeutenderen Abweichung von der Formel (I), die sich bei tieferen Temperaturen, und zwar ausnahmslos,

1) Boltzmann, Gastheorie II, S. 126.

2) Es ist durch das Experiment also in keiner Weise gerechtfertigt, wie es kritiklos immer wieder geschieht, von einem Einfluß der Elektronen auf die spezifische Wärme zu sprechen, der sich bei höheren Temperaturen offenbaren soll.

vorfindet, steht die ältere Theorie machtlos gegenüber. Gerade bei den tiefsten Temperaturen, bei denen die Schwingungen um die Ruhelage am kleinsten sind und daher die Theorie am besten stimmen sollte, sinken die Atomwärmen der Elemente und die mittleren Atomwärmen der Verbindungen auf sehr kleine Werte.

Qualitativ gelang es Einstein<sup>1)</sup>, dies Verhalten durch die Übertragung der Planckschen Quantentheorie auf die Schwingungen der Atome um die Ruhelage zu erklären. Indem man auf jedes einzelne Atom diese Hypothese anwendet und somit voraussetzt, daß, wenn  $\nu$  die Schwingungszahl des Atoms ist, dasselbe nur das Quantum  $\varepsilon = h\nu$  aufzunehmen vermag oder ein ganzes Vielfache, so findet man

$$(II) \quad E = 3R \frac{\beta \nu}{e^{\beta \nu} - 1}, \quad C_v = 3R \frac{e^{\beta \nu} \left( \frac{\beta \nu}{T} \right)^2}{\left( e^{\beta \nu} - 1 \right)^2}, \quad \beta \nu = \frac{h\nu \cdot N_0}{R}$$

( $N_0$  = Zahl der Atome pro Grammatom).

In quantitativer Hinsicht versagten diese Formeln, während die von Lindemann und mir empirisch gefundene Abänderung mit den vorliegenden Beobachtungen sehr gut übereinstimmt.<sup>2)</sup>

$$(III) \quad E = \frac{3R}{2} \left( \frac{\beta \nu}{e^{\beta \nu} - 1} + \frac{\frac{\beta \nu}{2}}{e^{\frac{\beta \nu}{2}} - 1} \right).$$

In ein neues Stadium kam die ganze Angelegenheit durch die Untersuchungen der Herren Born und von Karman<sup>3)</sup> und besonders von Debye.

Debye<sup>4)</sup> faßt den festen Körper als ein Kontinuum auf und berücksichtigt nicht seine atomistische Struktur. Einem Ansätze folgend, wie er in der Strahlungstheorie für den festen Körper gemacht wird, setzt er die Zahl der Schwingungen in einem festen Körper

$$dz = A\nu^3 d\nu.$$

Da nach der alten Theorie, d. h. der klassischen Mechanik und dem Gesetz der gleichen Energieverteilung, welches letzteres allgemein als exakte Konsequenz der klassischen Mechanik gilt, jede Schwingung den Energieinhalt  $\frac{RT}{N_0}$  haben und ferner das Gesetz von Dulong-Petit erfüllt sein muß, so wird im Sinne der alten Theorie

1) Ann. d. Phys. [4] **22** 184 (1907).

2) Nernst u. Lindemann, Zeitschr. f. Elektrochemie 1911, S. 817.

3) Physikal. Zeitschr. **13** 297 (1912), **14** 65 (1913).

4) Ann. d. Physik **39** 789 (1912).



$$E = 3RT = \frac{RTA}{N_0} \int_0^{\nu} \nu^3 d\nu = \frac{RT}{N_0} A \frac{\nu^3}{3},$$

und es folgt somit

$$A = \frac{9}{\nu^3} N_0.$$

Diese Gleichungen gelten aber nur für höhere Temperaturen; bei tieferen Temperaturen muß, um die Wärmebewegung mit der Planckschen Strahlungsformel in Einklang zu bringen, genau wie oben, anstatt

$$3RT$$

der Energieinhalt

$$3R \frac{\beta \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1}$$

eingeführt werden, und es folgt so

$$E = \frac{R}{N_0} A \int_0^{\nu} \nu^2 \frac{\beta \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1} d\nu$$

oder mit Hilfe des oben festgelegten Wertes für  $A$

$$E = \frac{9R}{\nu^3} \int_0^{\nu} \nu^2 \frac{\beta \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1} d\nu.$$

Die in den obigen Integrationen eingeführte obere Grenze der Integration bedeutet die höchste Schwingungszahl, die der feste Körper zu liefern vermag; atomistisch ist dieser Wert offenbar als Eigenschwingung der Atome (oder wenigstens als eine damit kommensurable Größe) zu deuten.

Der zuletzt gewonnene Ausdruck läßt sich leicht umformen

$$(IV) \quad E = 9RT \left( \frac{T}{\beta \nu} \right)^3 \int_0^{\frac{T}{\beta \nu}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Die numerische Auswertung von  $E$  oder von

$$C_v = \frac{dE}{dT}$$

bietet keine Schwierigkeiten.<sup>1)</sup>

1) Wegen der Funktionen von Einstein, Nernst u. Lindemann vgl. die Tabellen in Pollitzer, Nernstsches Wärmetheorem (Stuttgart 1912 bei Enke), wegen derjenigen von Debye außer seiner oben erwähnten Arbeit noch Nernst u. Lindemann, Sitzungsber. d. preuß. Akad. vom 12. Dez. 1912.

Die Formel von Debye unterscheidet sich in ihrem Verlaufe, ganz tiefe Temperaturen abgesehen, nur unbedeutend von der Formel (III); sie liefert aber gerade für sehr tiefe Temperaturen, wie aus obigen Gleichungen leicht abzuleiten, das sehr interessante Ergebnis

$$(2) \quad E = aT^4, \quad C_v = 4aT^3, \quad a = \frac{3}{5} \pi^4 \frac{R}{(\beta v)^3}.$$

Es ist nicht nur Debye gelungen, diese sehr wichtigen Beziehungen theoretisch äußerst wahrscheinlich zu machen; auch in experimenteller Hinsicht dürfen wir diese sehr einfachen und sehr merkwürdigen Gleichungen bereits als weitgehend sichergestellt ansehen.<sup>1)</sup>

Es ist hier der Ort, sich über die Bedeutung der Schwingungszahlen  $\nu$  klar zu werden. Im Sinne der Formel (II) sind bei tiefen Temperaturen die meisten Atome des festen Körpers völlig unbeweglich, nur ganz wenige Atome schwingen mit einem Quantum und wiederum eine noch viel kleinere Anzahl schwingt mit zwei oder mehreren Quanten. Die Schwingungszahl eines einzelnen von ruhenden Nachbarn umgebenen Atoms können wir also so definieren: wir denken beim absoluten Nullpunkt uns sämtliche Atome des festen Körpers an ihren Ruhelagen festgehalten und nur ein einziges Atom wird ein wenig aus der Ruhelage entfernt. Wenn dies Atom dann losgelassen wird, so wird es um die Ruhelage schwingen und die Frequenz dieser Schwingung ist eben die Größe  $\nu$ .

Eine ganz andere, physikalisch, streng genommen, überhaupt nicht einfach definierbare Größe ist die Schwingungszahl in der Formel (IV); hier ist sie nichts anderes als die obere Grenze, an welcher die Schwingungen plötzlich abbrechen sollen. Debye hat schon selber betont, daß eine solche Auffassung den Tatsachen unmöglich entsprechen kann. Die Vernachlässigung der atomistischen Struktur der Materie bei Wellenlängen hydrodynamischer Schwingungen, die mit dem Atomabstand kommensurabel sind, kann unmöglich erlaubt sein. Bei tiefen Temperaturen sind diese Wellen nach den Strahlungsgesetzen bereits abgestorben, infolgedessen sind hier die Resultate Debys exakt, aber es geht hier auch jeder Zusammenhang mit den offenbar so wichtigen Atomfrequenzen  $\nu$  verloren. Zwar kann man, wie Debye gezeigt hat, den Proportionalitätsfaktor der Formeln (2) aus den elastischen Konstanten, wie es scheint, völlig exakt berechnen (s. w. u.) und somit auch den  $\nu$ -Wert der Formel (IV) finden. Aber es braucht der so erhaltene Wert keineswegs mit der Atomfrequenz identisch zu sein, wenn er gewiß auch nicht sehr bedeutend davon verschieden sein wird.

1) Eucken u. Schwers, Verhandl. d. d. physik. Gesellschaft 1913 S. 578; neuere Messungen der spezifischen Wärme von Schwers und mir haben für Aluminium und eine Anzahl anderer Stoffe ebenfalls das  $T^3$ -Gesetz bestätigt.

Die Aufgabe, aus dem Verlauf der spezifischen Wärmen die Atomfrequenz zu berechnen, darf also noch nicht als völlig gelöst betrachtet werden. Es wird sich diese Aufgabe wohl nur unter Zuziehung neuer atomistischer Hypothesen lösen lassen.

Vielleicht wird uns folgende Anschauungsweise dem Ziele näher bringen, wobei wir an die ursprüngliche Formel (II) Einsteins anknüpfen.

Wir betrachten eine Reihe in einer Geraden gelagerter Atome, die durch elastische Kräfte an ihrer Ruhelage festgehalten sind. Im Sinne der Formel (II) würde die Wärmebewegung bei tieferen Temperaturen (um die Ideen zu fixieren) sich folgendermaßen abspielen. Der größte Teil der Atome bleibt in Ruhe; ein kleiner Bruchteil schwingt in Richtung der Geraden mit dem Quantum  $h\nu$ , ein wiederum sehr kleiner Bruchteil der schwingenden Atome hat das doppelte Quantum usw.<sup>1)</sup> Und zwar beträgt die Zahl der in Ruhe befindlichen Atome

$$N_0 \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{T}}\right).$$

Der Umstand, daß einige wenige Atome schwingen, während die anderen in Ruhe sich befinden, ist am einfachsten wohl so zu deuten, daß die die Atome verbindenden Valenzen für die ersteren gelockert, für die letzteren starr sind.

Dann aber muß es auch möglich sein, daß zwei oder mehr Atome starr verbunden schwingen, wenn nämlich z. B. die an zwei benachbarte Atome angreifenden Valenzen gelockert sind, während die beiden Atome starr verbunden bleiben.

Die Zahl der schwingungsfähigen Gebilde ist also bei tiefen Temperaturen viel größer, als der Formel (II) entspricht, und so erklärt sich qualitativ, daß diese Formel bei tiefen Temperaturen viel zu kleine Werte liefert.

Die Schwingungszahl eines einzelnen Atoms beträgt

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}},$$

wenn  $K$  seine Direktionskraft ist; für zwei starr verbundene Atome ist  $K$  ungeändert, weil die zwischen zwei Atomen wirkenden Valenzkräfte genau gleich sind, die Masse aber doppelt so groß, so daß sich ergibt

$$\nu_2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{2m}};$$

für drei starr miteinander verbundene Atome beträgt die Schwingungszahl entsprechend

$$\nu_3 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{3m}}$$

usw.

1) Vgl. hierzu auch Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie 1911 S. 265.

Wenn es gelänge, die Anzahl der schwingungsfähigen Systeme  $N_1, N_2, N_3$  usw. sicher zu berechnen, so wäre die Aufgabe gelöst; denn der Energieinhalt des linearen Gebildes betrüge dann

$$E = R \frac{N_1}{N_0} \frac{\beta \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1} + R \frac{N_2}{N_0} \frac{\beta \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T\sqrt{2}}} - 1} + R \frac{N_3}{N_0} \frac{\beta \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T\sqrt{3}}} - 1} + \dots$$

Nun ist zwar sicherlich

$$N_1 = N_0,$$

weil alle Atome einzeln in der betreffenden Richtung schwingen können:  $N_2, N_3$  usw. können wir aber ohne besondere neue Hypothesen wohl kaum berechnen, und wir können zunächst nur so viel sagen, daß  $N_2$  kleiner als  $\frac{N_0}{2}$ ,  $N_3$  kleiner als  $\frac{N_0}{3}$  sein muß usw.

Mit einer gewissen Annäherung werden wir aber setzen können:

$$N_2 = N_0 \left(1 - e^{-\frac{\beta \nu}{T}}\right) \frac{1}{2^x}$$

$$N_3 = N_0 \left(1 - e^{-\frac{\beta \nu}{T\sqrt{2}}}\right) \frac{1}{3^x}$$

usw.

und, indem wir die Schwingungsgleichheit nach den senkrechten Koordinatenachsen berücksichtigen, also einen *regulär* krystallisierenden einatomigen Kristall ins Auge fassen, finden wir schließlich

$$(V) \quad E = 3R \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\beta \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T\sqrt{n}}} - 1} \left(1 - e^{-\frac{\beta \nu}{T\sqrt{n-1}}}\right) \frac{1}{n^x}.$$

Um das Debyesche  $T^4$ -Gesetz für tiefe Temperaturen zu erhalten, müssen wir

$$x = 2,5$$

setzen.

Die Gleichung (V) ist ganz gewiß keine strenge Lösung; sie kommt aber vielleicht der Wahrheit näher als Gleichung (IV), weil sie die atomistische Struktur berücksichtigt, und kann vielleicht zu einer orientierenden Übersicht der ganz kurzen Wärmewellen dienen.

Von Herrn stud. Ewald wirksam unterstützt, habe ich Gleichung (V) für eine Anzahl Werte von  $\frac{\beta \nu}{T}$  berechnet und teils hieraus, teils auch direkt durch Berechnung der differenzierten Form von (V) die Werte von  $C_v$  abgeleitet. In der folgenden Tabelle sind unter I



die Werte der neuen Funktion, unter II die Werte nach Debye, jedoch für das Argument  $1,10\beta\nu$ , zusammengestellt.

$\beta\nu$	I	II	$\beta\nu$	I	II
4,5	2,33	2,23	9,5	0,342	0,393
5,5	1,57	1,55	10,5	0,258	0,298
6,5	1,04	1,08	11,5	0,202	0,228
7,5	0,714	0,780	12,0	0,180	0,200
8,5	0,483	0,570	20,0	0,039	0,043

Man sieht, daß die neue Funktion die beobachteten Atomwärmen etwa ebensogut wiedergeben wird wie diejenige von Debye, nur ist die Schwingungszahl  $\nu$  im letzteren Falle 10% größer zu wählen. Für kleinere  $\beta\nu$ -Werte konvergieren natürlich beide Funktionen asymptotisch gegen  $3R = 5,96$ .

#### § 4. Bestimmungen der Schwingungszahl der Atome.

Es kann wohl bereits gegenwärtig als sicher hingestellt werden, daß die Zustandsgleichung eines einatomigen festen Körpers von gegebener Kristallstruktur bei tiefen Temperaturen nur die drei individuellen Parameter

$$m, V, \nu$$

(Atomgewicht, Atomvolumen, Atomfrequenz)

enthalten wird. Von diesen Größen wird das Atomgewicht kaum jemals mehr unbekannt sein; die zweite Größe, Quotient vom Atomgewicht und dem beim absoluten Nullpunkt bestimmten spezifischen Gewicht, wird sich mit Hilfe der Zustandsgleichung aus einer bei beliebiger Temperatur ausgeführten Bestimmung des spezifischen Gewichts ebenfalls leicht ermitteln lassen; die dritte Größe, die Atomfrequenz, darf noch nicht als auch nur in einem einzigen Falle sicher bestimmt angesehen werden, doch besitzen wir eine Reihe verschiedenartiger Methoden, die zu einer genäherten Berechnung dienen können, und die wir im folgenden kurz besprechen wollen:

1. *Spezifische Wärme.* Hierüber war oben bereits ausführlich die Rede. Sobald wir eine exakte Formel für den Energieinhalt besitzen werden, wird dieser Weg wohl der allgemeinste und sicherste werden.

2. *Schmelzpunkt.* Unter der Annahme, daß beim Schmelzpunkt  $T_s$  die Amplituden der Atomschwingungen so groß werden, daß ein gegenseitiger Zusammenstoß der Atome stattfindet, konnte Lindemann<sup>1)</sup> zu folgender Beziehung gelangen, in welcher der Proportionalitätsfaktor empirisch bestimmt ist:

$$(3) \quad \nu = 3,08 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_s}{mV^{\frac{2}{3}}}}$$

1) Physik. Zeitschr. 11 609 (1910).

Da wir späterhin von dieser Gleichung Gebrauch machen wollen, so sei hierüber das wichtigste Beobachtungsmaterial mitgeteilt; in der folgenden Tabelle befinden sich in der vorletzten Kolonne die nach Lindemanns Formeln berechneten und in der letzten Kolonne die aus den Formeln (III) oder (IV) gefundenen Werte.

	$m$	$T_s$	$V$	$\nu$ ber.	$\nu$ beob.
Al	23,1	930	10,0	$8,3 \cdot 10^{12}$	$8,3 \cdot 10^{12}$
Cu	63,6	1357	7,1	$7,5 \cdot 10^{12}$	$6,6 \cdot 10^{12}$
Zn	65,4	692	9,2	$4,8 \cdot 10^{12}$	$4,8 \cdot 10^{12}$
Ag	107,9	1234	10,3	$4,8 \cdot 10^{12}$	$4,5 \cdot 10^{12}$
Pb	206,9	600	18,3	$2,0 \cdot 10^{12}$	$1,9 \cdot 10^{12}$
Diamant	12,0	3600(?)	3,4	$35,0 \cdot 10^{12}$	$40,0 \cdot 10^{12}$

Die Prüfung der Gleichung an Argon (und anderen einatomigen Metalloiden) wäre sehr erwünscht; auf Stoffe, wie Jod und Brom, ist Gleichung (3) ohne weiteres nicht anwendbar, weil diese Elemente gewiß nicht einatomig kristallisieren (vgl. w. u.).

3. *Elastische Konstanten.* Derartige Berechnungen hat zuerst Madelung durchgeführt; später gab Einstein die Näherungsformel

$$(4) \quad \nu = 3,58 \cdot 10^7 m^{-\frac{1}{3}} \rho^{-\frac{1}{6}} \kappa^{-\frac{1}{2}},$$

worin  $\rho$  die Dichte und  $\kappa$  die Kompressibilität bedeutet.<sup>1)</sup> Debye einerseits, Born und von Karman andererseits führten (l. c.) die exakte Berechnung durch; letztere Autoren gaben dem Endresultat folgende Fassung:

$$(5) \quad C_v = 2,74 \cdot 10^{10} \frac{m}{\rho} \left( \frac{T}{c_m} \right)^3 = 465 \left( \frac{T}{\beta \nu} \right)^3,$$

worin die mittlere Schallgeschwindigkeit  $c_m$  bei isotropen Körpern durch die longitudinalen und transversalen Schallgeschwindigkeiten im Sinne der Gleichung

$$(6) \quad \frac{3}{c_m^3} = \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}$$

bestimmt ist.

Die experimentelle Begründung dieser Gleichungen steht noch aus; die von den eben erwähnten Autoren angestellten Rechnungen können, wie Eucken<sup>2)</sup> kürzlich nachwies, als beweisend nicht angesehen werden. Jedoch ist die theoretische Begründung so einleuchtend, daß man zunächst von ihrer Richtigkeit wird überzeugt

1) Vgl. hierzu die Zusammenstellung in Nernst, Theor. Chemie S. 263 (1913).

2) Verhandl. d. d. physik. Gesellsch. 1913 S. 571. — Wie Eucken hier nachweist, könnte die Theorie erst geprüft werden, wenn die entsprechende Formel (6) auch für reguläre Kristalle vorliegen wird.

sein dürfen. Der  $\nu$ -Wert der Gleichung (5) braucht, wie schon auseinandergesetzt, mit der wahren Atomfrequenz nicht identisch zu sein.

4. *Wärmeausdehnung.* Nach einem bekannten Satze von Grüneisen sind bei einatomigen Körpern Wärmeausdehnung und Atomwärme einander proportional, und zwar besteht nach Grüneisen<sup>1)</sup> die Beziehung

$$\nu = 2,91 \cdot 10^{11} \sqrt{\frac{1}{m v^{\frac{2}{3}}_0} \left( \frac{1}{v} \frac{d\nu}{dT} \right)},$$

die sich an dem vorhandenen Materiale sehr gut bestätigt.

5. *Elektrische Leitfähigkeit.* Bekanntlich fällt der Widerstand der Metalle bei tiefen Temperaturen auf sehr kleine Werte und der Temperaturkoeffizient sinkt bei tiefen Temperaturen, ähnlich wie die Atomwärme, auf äußerst kleine Beträge herab. Wie Kamerlingh Onnes und der Verfasser<sup>2)</sup> unabhängig und fast gleichzeitig konstatierten, liegt der Abfall des Temperaturkoeffizienten bei um so tieferen Temperaturen, je niedriger die Atomfrequenz des betreffenden Metalles ist. Mit Hilfe dieser Regel läßt sich also die Atomfrequenz eines Metalles zwischen die bekannten Atomfrequenzen anderer Metalle einreihen und somit wenigstens schätzungsweise ermitteln. Es gelang Grüneisen<sup>3)</sup>, ebenfalls auf rein empirischem Wege, folgende schärfere Formulierung zu finden: das Verhältnis von Widerstand zu absoluter Temperatur wächst im Gebiete tiefer Temperaturen nahezu proportional den Atomwärmen.

Der direkteste und genaueste Weg zur Bestimmung der Atomfrequenz wäre natürlich die optische Messung. Bei den Metalloiden ist dieser Weg nicht gangbar, weil hier die Atome ungeladen sind und die Atomschwingung sich daher nicht optisch bemerkbar macht; bei den Metallen hat die wohl durch die freien Elektronen hervorgerufene Undurchsichtigkeit bisher eine direkte Messung unmöglich gemacht.

Man hat wohl mancherlei Gründe zu der Vermutung gehabt, daß in binären Elektrolyten, wie Chlorkalium und dgl., die Ionen in den Netzknoten des Kristallgitters sich befinden, und daß daher derartige Substanzen wie einatomige Gebilde zu behandeln wären. Dann würden die von Rubens gemessenen Reststrahlen direkt die Atomfrequenzen liefern, und besonders einfach läge die Sache in dem Fall, daß, wie beim Chlorkalium, die beiden Ionen nahe gleich schwer sind. Wir werden aber weiter unten sehen, daß wahrscheinlich  $KCl$ -Moleküle die Bausteine des Kristalles bilden.

1) l. c. (1912).

2) Nernst, Preuß. Akad. d. Wiss. v. 23. Febr. 1911 S. 311; Onnes, Akad. Amsterdam S. 1187 vom 25. Febr. 1911.

3) Verhandl. D. physik. Ges. 1913 S. 186.

### § 5. Mehratomige Stoffe.

Bisher haben wir stets einatomige kristallisierte Gebilde vorausgesetzt; nunmehr wollen wir die Wärmebewegung in einem festen Körper betrachten, dessen kleinste Teilchen aus mehratomigen Gebilden bestehen. Wir werden uns dann vorstellen müssen, daß bei gesättigten Verbindungen der Zusammenhalt der Moleküle im Kristall durch Kräfte erfolgt, die von Molekül zu Molekül gehen, und es liegt die Vermutung nahe, daß hier Valenzkräfte ähnlicher Art den Zusammenhalt bedingen, wie sie in den sogenannten Molekülverbindungen angenommen werden. Die Moleküle werden eine analoge Wärmebewegung ausführen, wie die Atome einatomiger Kristalle.

Außerdem werden im Molekülverbande die Atome gegeneinander schwingen; bei hinreichend hoher Temperatur, woselbst die Quantentheorie ausgeschaltet ist, kommt auf jedes Atom die Schwingungsenergie  $3RT$  (Gesetz von Kopp-Neumann); bei tieferen Temperaturen ist die mittlere Schwingungsenergie pro Atom kleiner, die mittlere Atomwärme sinkt also unter den Wert  $3R$ .

Die Energie der Molekülschwingungen wird im Sinne dieser Betrachtungen nach der Formel (III) oder (IV) abfallen; wir wollen im folgenden mit der Funktion von Debye rechnen, die wir als experimentell weitgehend gesichert ansehen können.

Die Energie der Schwingungen der Atome im Molekülverbande wird, wenigstens wenn die Zahl der Atome im Molekül nicht zu groß ist und so ein Zusammenschwingen mehrerer Atome im Sinne der Ausführungen S. 71 nicht möglich ist, nach der Funktion von Einstein (Gleichung eines einfachen Resonators) erfolgen müssen.

Nun fällt die Funktion von Debye sehr viel langsamer mit der Temperatur ab, als die Einsteinsche, wie schon oben hervorgehoben wurde, aber durch folgende kleine Tabelle noch illustriert werden möge.

Wenn wir also hinreichend tiefe Temperaturen betrachten, so muß der Energieinhalt ausschließlich durch die Molekülschwingungen bedingt sein, und wir können hier die Gesetze anwenden, die wir für einatomige Stoffe kennen gelernt haben. Bestimmen wir auf irgendeine Weise den

Wert von  $\beta\nu$  für das ganze Molekül und messen wir für die hinreichend niedrige Temperatur  $T$  die mittlere Atomwärme  $C_v$ , so gilt

$$F\left(\frac{\beta\nu}{T}\right) = nC_v;$$

$\frac{\beta\nu}{T}$	Debye	Einstein
0,0	5,955	5,955
1,0	5,670	5,48
5,0	2,198	1,02
10,0	0,451	0,027
20,0	0,058	0,000



darin bedeutet die linke Seite den Debyeschen Wert der Atomwärme, berechnet für  $\beta\nu$  und die Temperatur  $T'$ , die rechte Seite bedeutet die Molekularwärme des  $n$ -atomigen Moleküls ( $C_c$  = mittlere Atomwärme). Aus dieser Gleichung können wir  $n$  direkt berechnen, d. h. wir können ermitteln, aus wieviel Atomen das Molekül des Kristalls besteht, oder wir gelangen hier zum ersten Male zu einer Molekulargewichtsbestimmung kristallisierter Stoffe, die ebenso direkt ist, wie die Benutzung des Gesetzes von Avogadro für Gase.

Ob freilich die obigen Betrachtungen ohne Einschränkung gültig sein werden, wird erst die Erfahrung entscheiden müssen. Da die Moleküle im kristallisierten Zustande wahrscheinlich sehr dicht gelagert sind, so kann es von vornherein nicht als unmöglich gelten, daß nicht etwa doch auch von Atom zu Atom zweier benachbarter Moleküle direkte Kräfte wirken, was natürlich den Schwingungszustand beeinflussen würde. Aber die oben dargelegte Anschauung erscheint mir zunächst so einfach, daß ich ihr von vornherein eine gewisse Wahrscheinlichkeit beimessen möchte; es wäre in der Tat eine große Vereinfachung, wenn auch Verbindungen bei hinreichend tiefen Temperaturen, bei denen die Energie der Atomschwingungen im Molekül abgestorben ist, wie einatomige Stoffe behandelt werden könnten. Übrigens werden auch bei höheren Temperaturen viele Eigenschaften in erster Linie durch die Masse und durch die Schwingungszahl des Moleküls bedingt und von der Energie der inneren Schwingung nahe unabhängig sein.

In experimenteller Hinsicht sind vor allem noch die Methoden zur Bestimmung von  $\nu$  zu vervollkommen; zurzeit kommen praktisch wohl nur zwei Wege in Betracht, nämlich erstens die Ableitung von  $\nu$  aus der Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur und zweitens die Lindemannsche Schmelzpunktsformel (3).

Das Temperaturgebiet, in welchem die spezifische Wärme nur durch die Grundschiwingung des Moleküls bedingt wird, scheint, wie die nachfolgenden Rechnungen lehren werden, bei einfachen Verbindungen leicht erreichbar, nicht aber bei komplizierter zusammengesetzten Verbindungen, bei denen sehr wahrscheinlich aus den oben dargelegten Gründen die Energie der inneren Atomschwingungen bei tiefen Temperaturen langsamer abfallen wird, als der Einsteinschen Formel entspricht.

Ob die oben dargelegte Betrachtungsweise, nach der bei hinreichend tiefen Temperaturen auch die chemischen Verbindungen den Gesetzen einatomiger Gebilde unterworfen sein müssen, zulässig ist, und ob die daraus folgende Methode der Molekulargewichtsbestimmung, die unseren Molekulartheorien gewiß eine bedeutsame Bereicherung bringen würde, zu sicheren Resultaten führt, kann im letzten Ende

nur durch den Erfolg entschieden werden. Wir wollen daher jetzt das Beobachtungsmaterial<sup>1)</sup> besprechen, an dem wir die Theorie prüfen können.

### § 6. Molekulargewichtsbestimmung bei kristallisierten Stoffen.

Bei den Salzen NaCl, KCl, KBr, AgCl können wir die Grundschiwingung  $\nu_1$  aus dem Schmelzpunkt nach Formel (3) wenigstens annähernd berechnen;  $\nu_2$ , die innere Schwingung, ist durch die Reststrahlungsmessungen von Rubens bekannt, und zwar besitzen diese Salze nach den neuesten Untersuchungen<sup>2)</sup> dieses Forschers nur eine recht scharfe Absorptionsbande im Ultrarot, die also im Sinne der dargelegten (zunächst noch hypothetischen) Betrachtungsweise der Schwingung der beiden entgegengesetzt geladenen Ionen gegeneinander entsprechen würde. Da diese Schwingung drei Freiheitsgrade besitzt, so braucht es sich nicht notwendig um nur eine Bande zu handeln, während die Grundschiwingung bei regulär kristallisierenden Stoffen nach den drei Hauptachsen des Kristalls identisch sein muß.<sup>3)</sup> Die mittlere Atomwärme berechnet sich dann aus der Formel

$$2C_v = F_1\left(\frac{\beta\nu_1}{T}\right) + F_2\left(\frac{\beta\nu_2}{T}\right),$$

worin  $F_1$  die Funktion von Debye,  $F_2$  diejenige von Einstein bedeutet.

$$\text{KCl; } \beta\nu_2 = 213,5, \quad \beta\nu_1 = 166 \text{ (166)}$$

T	Einstein	Debye	Corr.	Summe	beob.
22,8	0,046	1,04	—	1,086	1,16
26,9	0,13	1,48	—	1,61	1,52
30,1	0,25	1,87	—	2,12	1,96
33,7	0,43	2,25	—	2,68	2,50
48,3	1,43	3,52	—	4,95	5,70
57,6	2,13	4,06	0,02	6,21	6,12
70,0	2,89	4,57	0,04	7,50	7,58
86,0	3,66	4,97	0,06	8,79	8,72
235	5,55	5,81	0,32	11,68	11,78
416	5,83	5,91	0,68	12,42	12,72
550	5,87	5,93	0,90	12,70	13,18

1) Vgl. darüber Nernst, Energieinhalt fester Stoffe, Ann. d. Phys. **36** 395 (1911).

2) Sitzungsber. preuß. Akad. v. 5. Juni 1913.

3) Bei nicht regulär kristallisierenden Stoffen wird man von vornherein mehrere verschiedene Grundschiwingungen anzunehmen haben. — Denkbar wäre auch, daß beim KCl z. B. der Energieinhalt der inneren Schwingungen des Moleküls aus Rotationen und linearen Schwingungen besteht (bei hoher Temperatur  $= 3RT$ ).

NaCl;  $\beta\nu_2 = 282$ ,  $\beta\nu_1 = 229$  (215)

T	Einstein	Debye	Corr.	Summe	beob.
25	0,010	0,610	—	0,62	0,58
25,5	0,012	0,637	—	0,65	0,62
28,0	0,027	0,794	—	0,82	0,80
67,5	1,65	3,56	0,02	5,23	6,12
69,0	1,73	3,63	0,02	5,38	6,26
81,4	2,39	4,13	0,04	6,56	7,08
83,4	2,49	4,20	0,06	6,75	7,50
138	4,26	5,22	0,16	9,64	9,74
235	5,29	5,68	0,42	11,39	11,52

AgCl;  $\beta\nu_2 = 179$ ,  $\beta\nu_1 = 102$  (114)

T	Einstein	Debye	Corr.	Summe	beob.
23,5	0,17	2,78	—	2,95	2,98
26,4	0,31	3,18	—	3,49	3,44
32,8	0,76	3,89	0,04	4,69	4,79
45,6	1,90	4,69	0,07	6,78	7,25
87,0	4,24	5,58	0,18	10,00	9,74
116	4,92	5,75	0,28	10,95	10,34
207,5	5,59	5,90	0,52	12,01	11,81
330	5,81	5,93	1,3	13,04	13,01
405	5,85	5,94	1,8	13,59	13,6
430	5,86	5,94	1,9	13,70	13,72

Analoge Resultate gibt die Berechnung bei KBr und  $\text{PbCl}_2$ , für welche Stoffe Rubens die Reststrahlen ebenfalls gemessen hat.

Zur Erläuterung obiger Tabellen sei noch folgendes bemerkt. In der ersten Kolumne befinden sich die absoluten Temperaturen, bei denen die spezifischen Wärmen von meinen Mitarbeitern und mir gemessen sind; in der zweiten und dritten Kolumne befinden sich die Beiträge, welche die inneren Schwingungen, gegeben durch die von Rubens optisch gefundenen  $\beta\nu_2$ -Werte, und ferner die Grundschrwingungen zur Molekularwärme liefern. Zur letzteren Berechnung dient  $\beta\nu_1$ ; in Klammern befindet sich der aus der Lindemannschen Formel (3) resultierende Wert, der hinreichend mit dem der Berechnung zugrunde gelegten stimmt. Unter „Corr.“ ist der Betrag verzeichnet, der der Korrektur von  $C_v$  auf  $C_p$  entspricht; über die Berechnung derselben vgl. Nernst und Lindemann.<sup>1)</sup> Die letzten beiden Kolumnen ermöglichen den unmittelbaren Vergleich zwischen Berechnung und Beobachtung.

Es läßt sich also aus dem Schmelzpunkt und aus den optischen Messungen in allen obigen Fällen der Verlauf der mittleren Atomwärme ohne Hinzuziehung kalorimetrischer Bestimmungen mit meistens

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 1011 S. 817.

sehr befriedigender Genauigkeit berechnen; umgekehrt werden dadurch die obiger Rechnung zugrunde gelegten Molekulargewichte KCl usw. wahrscheinlich gemacht.

Es sei jedoch daran erinnert, daß sich bei KCl und NaCl der Verlauf der mittleren Atomwärme nach Formel (III) oder (IV) aus den optischen Messungen unter Annahme nur eines  $\nu$ -Wertes berechnen ließ<sup>1)</sup>; diese Übereinstimmung, die bei AgCl fehlte, während sie nach der neuen Berechnungsweise auch hier auftritt, muß jetzt als halb zufällig bezeichnet werden. Algebraisch erklärt sie sich dadurch, daß die annähernde Beziehung besteht

$$2F_1\left(\frac{\beta\nu}{T}\right) \sim F_1\left(\frac{0,75\beta\nu}{T}\right) + F_2\left(\frac{\beta\nu}{T}\right);$$

bei KCl und NaCl ist in der Tat die Grundschiwingung etwa das 0,75-fache der inneren Schwingung, und in allen Fällen ist die Grundschiwingung zwar langsamer als die innere Schwingung, aber immerhin nicht sehr davon verschieden.

Infolge der soeben erwähnten, nunmehr, wie erwähnt, als halb zufällig zu bezeichnenden Übereinstimmung nahm ich früher an, daß in den Gitterpunkten des Kristalls bei KCl und NaCl die einzelnen Ionen sich befänden, eine Auffassung, zu der bereits auch Madelung<sup>2)</sup> gelangt war. Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und aus obiger Auffassung mit Hilfe der Kompressibilität berechneten Schwingungszahlen der Reststrahlen, zu der Madelung l. c. S. 904 gelangt, kann als irgendwie entscheidend in keiner Weise angesehen werden; einerseits ist ein unbestimmter Proportionalitätsfaktor in seinen Formeln enthalten, andererseits handelt es sich überhaupt, wenn man lediglich mit der Kompressibilität rechnet, nur um eine Näherungsformel. Nach meiner Auffassung ist für das elastische Verhalten in erster Linie die von der Frequenz des Reststrahles allerdings nicht sehr verschiedene Frequenz der Grundschiwingung maßgebend.

Eine weitere Prüfung läßt sich auf folgendem Wege durchführen. Wenn in den Gitterpunkten die Ionen sich befänden, so müßte sich die Schwingungszahl des Reststrahls nach Formel (3) berechnen lassen, worin für  $m$  das mittlere Atomgewicht und für  $V$  das mittlere Atomvolum einzusetzen wäre:

	$\nu \cdot 10^{-12}$	
	ber.	beob.
$\frac{\text{KCl}}{2}$	6,1	4,5
$\frac{\text{NaCl}}{2}$	7,9	5,9
$\frac{\text{KBr}}{2}$	4,7	3,6.

1) Nernst u. Lindemann l. c.

2) Physik. Zeitschr. 11 898 (1910).



Wenn in den Gitterpunkten hingegen die nicht gespaltenen Moleküle liegen, so ist in Formel (3) für  $m$  das Molekulargewicht und für  $V$  das Molekularvolum einzusetzen und der so berechnete Wert müßte die aus der spezifischen Wärme oben abgeleitete Grundschiwingung ergeben:

	ber.	beob.
KCl	3,4	3,4
NaCl	4,4	4,7
KBr	2,6	2,5.

Im ersten Falle ist gar keine, im zweiten eine sehr gute Übereinstimmung; wenn auch Lindemanns Formel nur eine Näherungsformel ist, so ist es doch nicht wahrscheinlich, daß die Übereinstimmung im zweiten Falle rein zufällig sein sollte.

Bei HgCl versagt die Berechnung der Molekularwärme aus Reststrahl und Grundschiwingung:

$$\text{HgCl}; \beta\nu_2 = 149, \beta\nu_1 = 115.$$

T	Einstein	Debye	Corr.	Summe	beob.
22,9	0,88	2,19	0,01	2,58	3,12
29,0	0,94	3,03	0,02	3,99	4,36
75	4,32	5,31	0,07	9,70	8,38
86	4,68	5,45	0,09	10,22	8,92
331	5,85	5,92	0,70	12,47	12,48

Wir haben daher, was ja auch sonstigen Erfahrungen entspricht — z. B. ist bei Merkurosätzen in wässriger Lösung nicht das Jon  $\text{Hg}^+$ , sondern  $\text{Hg}_2^{++}$  vorhanden —, auch im festen Calomel das Molekül  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  anzunehmen oder ein noch komplizierteres; zur Entscheidung letzterer Frage fehlt es noch an Beobachtungen (der Schmelzpunkt läßt sich wegen Zersetzung des Salzes nicht bestimmen).

Wir wollen nunmehr das Eis betrachten, für welches von Politzer<sup>1)</sup> und von mir eine große Reihe Beobachtungen erbracht sind.

Machen wir zunächst die Annahme, das Molekül des Eises wäre  $\text{H}_2\text{O}$ ; dann müßte, da die Molekularwärme des Eises wenig unterhalb des Schmelzpunktes ca. 9 beträgt und da hier das Molekül nahe 6 cal. davon absorbieren muß, die Energie der inneren Schwingungen ca. 3 cal. absorbieren und dieser Betrag müßte sehr rasch mit abnehmender Temperatur auf Null sinken. Es müßte mit anderen Worten bei tiefen Temperaturen die Molekularwärme des Eises, berechnet für  $M=18$ , der Formel von Debye gehorchen. Dies ist aber durchaus nicht der Fall:

1) Zeitsch. f. Elektrochemie 1913 S. 513.

Eis ( $\beta\nu = 227$ ;  $M = 18$ )

T	$C_p$		T	$C_p$	
	beob.	ber.		beob.	ber.
22,5	0,546	0,435	43,0	1,77	2,00
24,4	0,660	0,577	53	2,19	2,76
28,3	0,875	0,830	83	3,30	4,22
33,9	1,261	1,26	113	4,14	4,91
37,65	1,545	1,58			

Nehmen wir aber das Molekül des Eises als doppelt an, so müßte bei tiefen Temperaturen seine Molekularwärme, bezogen auf  $M = 36$ , der Formel von Debye gehorchen; bei höheren Temperaturen müßte sich dann, der Formel von Einstein entsprechend, die Schwingung der beiden einzelnen  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle gegeneinander und schließlich in jedem  $\text{H}_2\text{O}$  Molekül die Schwingungen der beiden H-Atome gegen das O-Atom superponieren. Im Sinne dieser Auffassung kommen wir zu folgender Tabelle:

Eis ( $M = 36$ )

T	$\beta\nu = 155$ Debye	$\beta\nu = 355$ Einstein	$4(\beta\nu = 1130)$ Einstein	Summe	beob.
22,5	1,18	—	—	1,18	1,10
24,4	1,40	—	—	1,40	1,33
28,3	1,90	—	—	1,90	1,75
33,9	2,53	0,01	—	2,54	2,52
37,7	2,91	0,04	—	2,95	3,09
43,0	3,35	0,10	—	3,45	3,54
53,0	4,01	0,32	—	4,33	4,38
63,0	4,48	0,67	—	5,15	5,20
73,0	4,80	1,11	—	5,91	5,90
83,0	5,02	1,54	—	6,56	6,60
93,0	5,21	2,00	0,02	7,23	7,16
103,0	5,33	2,40	0,04	7,77	7,72
133,0	5,56	3,40	0,40	9,36	9,98
163,0	5,70	4,08	1,08	10,86	11,12
193,0	5,77	4,57	2,24	12,58	12,88
223,0	5,82	4,85	3,88	14,55	14,74
243	5,84	5,01	5,00	15,85	16,22

Die Übereinstimmung läßt nunmehr nichts zu wünschen übrig; der Wert  $\beta\nu = 1130$ , der nur in der Nähe des Schmelzpunktes von Belang ist, bleibt allerdings schon deshalb unsicher, weil die Korrektion von  $C_v$  auf  $C_p$  sich hier nicht anbringen läßt.

Zur Kontrolle nehmen wir die Lindemannsche Formel zu Hilfe; setzen wir  $M = 36$ , so wird

$$\beta\nu = 121 \text{ anstatt } 155.$$

Die Übereinstimmung ist nicht so gut, wie in den andern Fällen, vielleicht weil das flüssige Wasser bereits merklich Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  enthält. Immerhin dürfte das Molekulargewicht  $M = 32$  sichergestellt sein.

Die Molekularwärme des Benzols beträgt bei der tiefsten gemessenen Temperatur ( $24,4^\circ$ )  $12 \cdot 0,22$  ( $0,22 = \text{Atomwärme}$ )  $= 2,64$ , und bei  $T = 27,8$   $4,20$ , der Abfall ist also zu gering, um die Frage zu prüfen, ob diese Größe der Formel von Debye folgt. Nehmen wir an, daß  $\text{C}_6\text{H}_6$  die Formel auch des festen Benzolmoleküls wäre, so würde sich aus obigen Zahlen  $\beta\nu$  ca.  $= 80$  berechnen; anderseits folgt nach Lindemann

$$\beta\nu = 150 \sqrt{\frac{277}{78 \cdot 81^{\frac{2}{3}}}} = \text{ca. } 73.$$

Setzen wir  $M = 2(\text{C}_6\text{H}_6)$ , so würde letztere Zahl  $\frac{73}{1,76} = 42$  werden, während sich aus den Molekularwärmen  $5,28$  bzw.  $8,40$  ein starker Einfluß der inneren Schwingung der Doppelmoleküle und somit für die Grundschiwingung  $\beta\nu$   $70$  bis  $80$ , d. h. ein erheblich zu großer Wert berechnen würde. Der normale Wert für das Benzolmolekül ist daher zwar nicht sicher bewiesen, aber wohl ziemlich wahrscheinlich gemacht.

Graphit und Schwefel besitzen einen Verlauf der Atomwärme, der gar nicht mit den Formeln (III) oder (IV) übereinstimmt, und zwar liegt die Abweichung in dem Sinne, daß (wie bei Verbindungen) der Abfall viel zu langsam erfolgt; hier ist also auf das Molekulargewicht  $C_n$  und  $S_n$  zu schließen, wo  $n$  erheblich größer als  $1$  sein muß (beim Schwefel wahrscheinlich  $n = 8$ ).

Schließlich stelle ich die bisher mehr oder weniger sicher ermittelten Molekulargewichte kristallisierter Stoffe zusammen:

#### *Elemente.*

Pb, Ag, Zn, Cu, Al, C (Diamant),  $C_n$  (Graphit),  $S_n$ .

#### *Verbindungen.*

KCl, NaCl, KBr, AgCl,  $\text{PbCl}_2$ ,  $(\text{HgCl})_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $(\text{SiO}_2)_2$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_2$ .

Eine Verfeinerung der Methode wird sich, abgesehen von der weiteren Fortführung der Bestimmung spezifischer Wärmen nach sehr tiefen Temperaturen hin, dadurch erreichen lassen, daß man erstens die wahre  $E$ -Funktion einatomiger Gebilde möglichst sicher, sei es auf Grund der experimentellen Daten, sei es theoretisch, festlegt, sodann aber besonders durch Ausarbeitung einer guten Methode zur Bestimmung der Grundschiwingung. Wenn letztere Aufgabe, die die Lindemannsche Formel doch nur vorläufig gelöst hat, bewältigt sein wird, so bedarf es nur noch einer einzigen Bestimmung der spezifischen Wärme bei hinreichend tiefer Temperatur, um das Molekulargewicht sicher zu ermitteln.

Zunächst freilich darf man den hypothetischen Charakter des S. 79 ausgesprochenen Axioms nicht aus dem Auge verlieren.

GÜLTIGKEITSGRENZEN DES ZWEITEN  
HAUPTSATZES DER WÄRMETHEORIE

VON

M. V. SMOLUCHOWSKI





## I.

§ 1. Wer den Kampf zwischen der thermodynamisch-energetischen und der atomistisch-kinetischen Weltanschauung in den letzten vier Jahrzehnten mitgemacht hat, wird es begreiflich finden, wenn ich die Behandlung des obigen Themas mit einem kurzen historischen Rückblick einleite. Heute wird es uns nicht mehr leicht, uns in die Stimmung zurückzudenken, welche gegen Ende des vergangenen Jahrhunderts herrschte. Da waren ja die wissenschaftlichen Führer Deutschlands und Frankreichs — mit wenigen Ausnahmen — davon überzeugt, daß die atomistisch kinetische Theorie ihre Rolle ausgespielt hatte.<sup>1)</sup>

Im Vertrauen auf die großen Errungenschaften der Thermodynamik hatte man das von Carnot intuitiv erkannte Prinzip, welches wir seit Clausius als den zweiten Hauptsatz bezeichnen, zum Range eines absolut, exakt und ausnahmslos gültigen Dogmas erhoben. Da aber die Molekularkinetik bei Interpretation desselben auf gewisse Schwierigkeiten stößt, namentlich was die irreversibeln Vorgänge anbelangt, hatte man sie samt der Atomistik ohne weiteres als unhaltbar verdammt, obwohl Boltzmann nachzuweisen suchte, daß sich die Widersprüche, falls sie existieren, doch praktisch nicht fühlbar machen könnten. Viel trug übrigens zu jener Stimmung auch die allgemeine, sozusagen agnostisch-skeptische Strömung jener Zeit bei, welche der Atomistik, wie überhaupt jeder kühneren Spekulation mißtrauend, nur die nüchterne, phänomenologische Beschreibung als allein berechnigte Forschungsmethode ansah.

Das hat sich nun heute gründlich geändert. Die spekulative Richtung ist in der Physik wieder zu Ehren gekommen, und das Moderne ist gerade die Kühnheit der Spekulation — wie wir auch in diesen Tagen gesehen haben. Was aber speziell unser Thema anbelangt, so haben einerseits die beispiellosen Erfolge der Elektronik

1) Vgl. z. B. die Vorrede zu Boltzmanns Gastheorie. II. T. (1898), das Referat über dieses Werk in Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterr. **12**, 371, 1898.

Ferner: W. Ostwald, Grundriß d. allg. Chemie. 2. Aufl. (1899) p. 11, 95; Überwindung d. naturwiss. Materialismus, Leipzig 1895; E. Mach, Prinzipien d. Wärmelehre, (1896), p. 364, 429; G. Lippmann, Rapports du I Congr. d. Physique, Paris 1900, I, p. 546; P. Duhem gibt dieser Anschauung an vielen Stellen seiner Werke Ausdruck, Vgl.: L'évolution de la mécanique, Rev. gen. d. sciences **14** (1903); Die Wandlungen d. Mechanik u. d. mechanischen Naturerklärung, Leipzig 1911; Ziel und Struktur d. physik. Theorien, Leipzig 1908.

indirekt auch zur Festigung der experimentellen Grundlagen der Atomistik beigetragen; andererseits hat sich herausgestellt, daß es tatsächlich Erscheinungen gibt, wo die Abweichungen zwischen Thermodynamik und kinetischer Theorie experimentell nachweisbare Größe erlangen, und die Untersuchungen solcher als „experimenta crucis“ dienender Fälle hat die alte Streitfrage durchaus zugunsten der Molekularkinetik entschieden. Die hierher gehörigen Forschungen über Brownsche Molekularbewegung, Opaleszenzerscheinungen, Konzentrationsschwankungen u. dgl. sind ja heute durch Perrins und Svedbergs Schriften bereits in weiten Kreisen popularisiert worden, auch habe ich im vorigen Jahre in Münster einen zusammenfassenden Bericht über dieselben gegeben, so daß ich heute auf eine detaillierte Aufzählung jener experimentellen Nachweise wohl nicht näher einzugehen brauche.<sup>1)</sup>

Heute steht also die Sache umgekehrt wie vor zwanzig Jahren. Die Atomistik ist als Grundlage der heutigen Physik allgemein anerkannt; der zweite Hauptsatz der Thermodynamik<sup>2)</sup> hingegen hat seine Stellung, als unerschütterliches Dogma, als eines der Grundprinzipien der Physik, ein für allemal eingebüßt. Dabei ist seine enorme praktische Bedeutung allerdings durchaus nicht geschmälert, aber theoretisch ist er zu einer nur sehr angenähert gültigen Regel herabgesunken.

Heute tritt uns also die Aufgabe entgegen, die Gültigkeitsgrenzen des zweiten Hauptsatzes näher zu präzisieren, und zwar muß ihre Lösung natürlich vom Standpunkt der Molekularstatistik aus in Angriff genommen werden, denn dies ist heute die einzige Grundlage für theoretische Überlegungen auf diesem Gebiete. So befremdend eine solche Problemstellung einem Anhänger der klassischen Thermodynamik oder der Energetik klingen mag, liegt darin doch nichts wesentlich Neues, denn es handelt sich da im Wesen gerade um jene Fragen, welche den Kern der von Maxwell, Boltzmann, Gibbs u. a. entwickelten statistischen Mechanik bilden. Nur der Gesichtspunkt ist ein etwas anderer, denn während jene Forscher nachzuweisen suchten, daß die Folgerungen der Molekularstatistik in der Regel mit der Thermodynamik übereinstimmen, und daß die Differenzen praktisch belanglos sind, wollen wir gerade jene Punkte näher untersuchen, in

1) M. v. Smoluchowski, Phys. Zeitschr. **13**, 1069, 1912; Siehe auch: J. Perrin, Les preuves de la réalité moléculaire, Paris 1912; Les idées modernes sur la constitution de la matière, Paris 1913 p. 1; Th. Svedberg, Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912. Eine weitere, hierher gehörige Erscheinung, deren Existenz ich seinerzeit aus theoretischen Gründen vorausgesehen hatte, ist jüngst von Mandelstamm näher untersucht worden: Ann. d. Phys. **41**, 609, 1913.

2) Wenigstens in seiner traditionellen Fassung.

welchen die Unterschiede der beiden Anschauungsweisen greifbar zutage treten.

Es wäre allerdings „moderner“, anstatt jener Theorien die neuere, etwas abweichende Richtung der Molekularstatistik zugrunde zu legen, welche wir als Quantentheorie bezeichnen. Doch schien es mir passend, aus Gründen, die ich später kurz berühren werde, einstweilen auf die Behandlung jener Erscheinungen zu verzichten, welche die Einführung der Quanten erfordern, und heute unser Problem vom Standpunkt der klassischen, statistisch-mechanischen Theorien zu betrachten.

Selbstverständlich ist nicht daran zu denken, in *einer* Vorlesung eine systematische Darstellung oder eine kritische Analyse der statistischen Mechanik zu geben. Auch habe ich mich persönlich nicht speziell so sehr darum bemüht, die zahlreichen Lücken des logischen Aufbaues derselben, welche bisher durch intuitive Behauptungen überbrückt wurden, auszufüllen. Es bleibt da trotz der neueren, schönen Arbeiten von Einstein, Hertz, Ornstein u. a. für Liebhaber logischer Strenge und Exaktheit bekanntlich noch viel zu tun übrig, wie dies namentlich P. und T. Ehrenfest<sup>1)</sup> in ihrem trefflichen Enzyklopädie-Artikel klar auseinandersetzen. Heute möchte ich nur versuchen, einige charakteristische Punkte der infolge ihrer Abstraktheit im allgemeinen wenig anschaulichen statistischen Überlegungen durch Analogie mit bereits bekannten Erscheinungen näher zu illustrieren, und hoffe vielleicht durch eingehendere Ausspinnung einiger damit zusammenhängender Ideen zur Behandlung des Themas etwas beizutragen.

§ 2. Des Zusammenhanges wegen müssen jedoch einige *Leitgedanken* der statistischen Mechanik vorausgeschickt werden, obwohl dies wohlbekannte Dinge sind. Dabei werde ich mich im allgemeinen mehr an Boltzmanns Ideengang anschließen, welcher mir der physikalischen Wirklichkeit und den Begriffen der Thermodynamik näher zu stehen scheint, als die mathematisch eleganten, aber abstrakteren Gibbsschen Methoden.

Wenn wir den augenblicklichen Zustand eines aus  $N$  Punktmolekülen bestehenden molekularen Systems mathematisch exakt definieren wollen, so ist dazu erforderlich, daß wir die augenblicklichen Werte der Koordinaten  $q$  und der Momente  $p$  sämtlicher Moleküle angeben; den derart bestimmten Zustand wollen wir in Anlehnung an Planck<sup>2)</sup> als „Mikrozustand“ bezeichnen, während Gibbs ihn die „Phase“ des Systems nennt. Kennen wir die wirksamen Kräfte, so ist der weitere

1) P. u. T. Ehrenfest, Enzyklop. d. math. Wissensch. IV 2, II, Heft 6 (1912); daselbst auch ausführliche Literaturangaben.

2) M. Planck, Acht Vorlesungen über theoretische Physik, Hirzel Leipzig 1910, p. 47.

zeitliche Verlauf, die ganze Lebensgeschichte jenes Systems durch Angabe des anfänglichen Mikrozustandes schon für beliebig lange Zeiten eindeutig festgelegt und läßt sich, wenn wir den Mikrozustand als Punkt in einem  $2N$  dimensionalen Raum abbilden, durch eine fortlaufende Zustandskurve versinnbildlichen, welche auf der  $(2N - 1)$  dimensional Fläche konstanter Energie  $E = \text{const.}$  liegen muß.

Nun ist für die Anwendbarkeit der statistischen Mechanik die Bedingung wesentlich, daß das betrachtete System ein „ergodisches“ oder zum mindesten „quasi-ergodisches“ (Boltzmann, Ehrenfest) ist, das heißt, daß es im Laufe der Zeit jeden kinematisch möglichen und mit dem Energiesatz verträglichen Mikrozustand durchläuft oder wenigstens demselben beliebig nabekommt. Die nähere Aufklärung der Tragweite dieser Voraussetzung ist übrigens eine der dringendsten noch zu lösenden Aufgaben der statistischen Mechanik, und es herrschen bezüglich dieses Punktes noch erhebliche Meinungsdivergenzen.<sup>1)</sup>

Wird diese Voraussetzung zugegeben, so folgt aus derselben ohne weiteres der von Poincaré bewiesene und von Zermelo in die Diskussion über den Wert oder Unwert der Gastheorie hineingezogene Satz: daß die Bewegungsvorgänge eines jeden solchen Systems in gewissem Sinne quasiperiodisch sind, indem immer eine endliche Zeit angebar ist, innerhalb welcher der Mikrozustand seinem Anfangswerte beliebig nahekommen muß, so daß sämtliche Differenzen  $q - q_0$  und  $p - p_0$  kleiner werden als eine vorgegebene, beliebig kleine Größe  $\varepsilon$ .

Die Länge dieser Quasiperiode, des Poincaré-Zermelo-Zyklus, ist natürlich nur insoweit definiert, als die Größe des Koinzidenzgebietes  $\varepsilon$  vereinbart ist. Boltzmann zeigte an einem Beispiele, wie man zu einer Schätzung der Dauer dieses Zyklus gelangen kann.<sup>2)</sup> Er fand, daß sich die Geschwindigkeitsverteilung der in  $1 \text{ cm}^3$  Gas enthaltenen Moleküle erst nach einer Zeit von ungeheurer Größenordnung (gegeben durch eine Zahl  $10^{15}$ ) wiederholt, wenn man als Koinzidenzgebiet  $1 \text{ m}^3$  annimmt, das heißt, wenn man zwei solche Geschwindigkeiten als gleich ansieht, deren Unterschied einen Bruchteil eines Meters beträgt. Jene Berechnung ist vielleicht nicht ganz ohne Bedenken, aber das Resultat ist wohl sicher, daß es sich in derlei Fällen um kolossale Zeiträume handelt.

Es sei noch ausdrücklich hervorgehoben, daß mechanische Systeme, deren Bewegung genau konstant periodisch ist, (so daß in gleichen endlichen Zeitintervallen exakte Koinzidenz erfolgt) singuläre Ausnahmefälle bilden, welche sich in einer von den Gesetzen der statistischen Mechanik ab-

1) Vgl. insbesondere die ziemlich skeptischen Anschauungen von Ehrenfest l. c.

2) Boltzmann, Wied. Ann. 57, 782, 1896.



weichenden Weise verhalten. Das ist ja begreiflich, weil eben solche Systeme nicht im obigen Sinne quasi-ergodisch sein können, da sie immer ein und dieselbe Bahnkurve durchlaufen, ohne den außerhalb derselben liegenden Zuständen nahezukommen.

Nun können wir den Begriff der Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandsgebietes präzisieren, indem wir darunter die relative Zeitdauer (für äußerst lange Zeiten) verstehen, innerhalb welcher das System sich in dem betreffenden Gebiete befindet. Diese läßt sich bekanntlich am einfachsten mittels eines mathematischen Kunstgriffes darstellen, indem man sich im  $2N$ -dimensionalen Raume außer der Energiefäche  $E = \text{const.}$  auch noch die benachbarte Fläche  $E + dE = \text{const.}$  konstruiert denkt, welche das System durchwandern würde, falls es eine infinitesimal größere Energie besäße. Dann gelangt man auf Grund des Hamiltonschen Prinzips und des darauf aufgebauten Liouvilleschen Theorems von der Invarianz der Zustandsgebiete zu einem einfachen Schlusse: Die relative Häufigkeit verschiedener Lagen ist nämlich so verteilt, daß alle gleichgroßen Mikrozustandsgebiete jener „Energieschale“  $dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n$  gleich häufig durchlaufen werden, oder kurz gesagt: sämtliche überhaupt möglichen Mikrozustände in derselben sind gleich wahrscheinlich

$$(1) \quad W(q_1 \dots q_n p_1 \dots p_n) dq_1 dq_2 \dots dp_n = A dq_1 dq_2 \dots dp_n.$$

Dies Resultat, welches der Gibbsschen mikrokanonischen Verteilung entspricht, gilt für ein isoliertes System, das heißt ein solches von unveränderlicher Gesamtenergie.<sup>1)</sup>

Für die Praxis ist jedoch der Fall der wichtigste, wo ein Körper in ein Wärmebad eingetaucht ist, also das betrachtete System einen Teil eines viel größeren bildet. In diesem Falle wird das Teilsystem nicht genau konstante Energie behalten, und es wird die Wahrscheinlichkeit eines gewissen Mikrozustandsgebietes desselben gegeben durch die bekannte Boltzmannsche Formel

$$(2) \quad W(q_1 q_2 \dots p_n) dq_1 dq_2 \dots dp_n = A e^{-\frac{N}{H\Theta} E} dq_1 dq_2 \dots dp_n,$$

in welcher  $E$  die dem Zustand  $q_1 q_2 \dots p_n$  entsprechende Gesamtenergie,  $N$  die Avogadro'sche Konstante,  $H$  die Gaskonstante,  $\Theta$  die Temperatur bedeutet. Es entspricht das der kanonischen Verteilung Gibbs.

§ 3. In anderem Lichte stellt sich jedoch die Sache dar, wenn es sich nicht um die abstrakt in Gedanken vorgestellten Mikrozustände, sondern um die physikalisch beobachtbare Wirklichkeit handelt. Der Makrobeobachter gleicht einem Feldherrn: er hat gar kein Interesse

1) Z. B. ein Gas, welches von idealen, starren und zugleich reflektierenden Wänden eingeschlossen ist.

an der Lebensgeschichte der individuellen Moleküle, ihm ist überhaupt die Individualität der einzelnen Moleküle einer Substanz ganz gleichgültig; denn er hat kein Mittel dieselbe zu identifizieren, und selbst die denkbar größte Sorgfalt erlaubt ihm nur, die Anzahlen der gleichartigen, augenblicklich in gewissen Lagen oder Geschwindigkeitsgebieten befindlichen Moleküle zu bestimmen.

Der Makrozustand wird also physikalisch vollkommen genau definiert, indem man die — im allgemeinen als groß vorausgesetzten — Anzahlen der Moleküle angibt, welche auf die kleinsten physikalisch unterscheidbaren Zustandsgebiete entfallen. Er läßt sich bekanntlich mittels der Boltzmannschen Zellenteilung versinnbildlichen, welche ja in etwas geänderter Form auch bei der Quantentheorie auftritt. In der Regel geht der Makrobeobachter übrigens noch viel einfacher zu Wege, indem er überhaupt nur eine geringe Anzahl bequem meßbarer Parameter [Volum, Schwerpunktskoordinaten usw.] beobachtet und die Verteilung in bezug auf andere Variablen gar nicht kontrolliert. Es ist das eine Verallgemeinerung jenes Begriffes, welche einer Integration nach den im gegebenen Fall als gleichgültig angesehenen Variablen entspricht.

Die Definierung des Makrozustandes ist somit unvergleichlich weniger spezialisiert als jene des Mikrozustandes, sie erfordert selbst im Falle größter erzielbarer Genauigkeit eine viel geringere Anzahl von Zahlenangaben (da auf jede Zelle im allgemeinen viele Moleküle entfallen sollen), aber andererseits ist durch dieselbe die weitere Bewegung des Systems nicht eindeutig festgelegt, da ja ein und dasselbe Makrozustandsgebiet eine ganze Menge von Mikrozustandsgebieten umfaßt, deren einzelnen Punkten verschiedene Fortschrittingsrichtungen der Zustandskurven entsprechen. Es kommt also hier der Begriff der Wahrscheinlichkeit in verstärktem Sinne zur Geltung, indem die Angabe eines anfänglichen Makrozustandes die Zukunft nicht eindeutig definiert und das zeitliche Geschehen nur *mit gewisser Wahrscheinlichkeit* voraussehen läßt.

Im Laufe eines Poincaré-Zermelo-Zyklus werden natürlich auch sämtliche Makrozustände durchlaufen, und zwar im allgemeinen eine große Anzahl von Malen, aber in verschiedenartiger Reihenfolge. Das Wesentliche dabei ist nun der Umstand, daß sich die verschiedenen Makrozustände sehr ungleich häufig wiederholen, daß also ihre Wahrscheinlichkeit oder genauer ausgedrückt ihre relative Zeitdauer innerhalb von Poincaré-Zermelo-Zyklen eine sehr ungleiche ist.

Darauf beruht bekanntlich die Boltzmannsche Auffassung der Entropie eines Makrozustandes als des  $\frac{H}{N}$ -fachen Logarithmus seiner Wahrscheinlichkeit.

Das durchschnittliche Verhalten eines endlichen Systems<sup>1)</sup> innerhalb unermeßlich langer Zeit entspricht nämlich offenbar dem, was man in der Thermodynamik einen Gleichgewichtszustand nennt. Diejenigen Zustände, welche sich durch die größte Anzahl von Permutationen gleichartiger Mikrozustände herstellen lassen, kommen dabei weitaus am häufigsten vor, entsprechen also dem Maximum der molekularstatistischen Wahrscheinlichkeit, also im thermodynamischen Sinne dem Maximum der Entropie. Zur Abkürzung mögen sie „Normalzustände“ genannt werden. Da sie in so weit überwiegender Zahl auftreten, stimmt auch der durchschnittliche Zustand innerhalb außerordentlich langer Zeit nahe mit ihnen überein.

Es kommen aber auch andere Zustände vor, allerdings viel seltener, welche einer merklich geringeren Permutationszahl entsprechen. Einem System, welches sich gerade in einem solchen weniger wahrscheinlichen Zustand befindet, — wir können ihn einen „abnormalen“ Zustand nennen — wird also ein geringerer momentaner Entropiewert zugeschrieben.<sup>2)</sup>

Das können wir nun auf Grund der Arbeiten von Boltzmann und Gibbs wohl als feststehend annehmen, daß das *durchschnittliche* Verhalten eines Systems *innerhalb sehr langer Zeiträume*, welches sowohl normale wie abnormale Zustände umfaßt, sich tatsächlich so darstellt, wie es der zweite Hauptsatz vom thermodynamischen Gleichgewicht verlangt, daß also die Temperatur den integrierenden Nenner der durchschnittlichen, innerhalb langer Zeiträume reversibel zugeführten Wärmemenge bildet. Dies ist bekanntlich jene Formulierung des zweiten Hauptsatzes, welche dem Mathematiker am meisten zusagt.

Es wäre somit zwischen statistischer Mechanik und Thermodynamik vollständige Übereinstimmung hergestellt, — wenigstens bezüglich der jetzt in Rede stehenden reversibeln Vorgänge oder Gleichgewichtszustände — wenn man nur das innerhalb langer Zeiten sich zutragende durchschnittliche Verhalten der Körper in Betracht ziehen würde, oder auch, was auf dasselbe hinauskommt: wenn die in sämtlichen physikalischen Vorgängen mitspielende Anzahl von Einzelereig-

1) Es mag ein isoliertes System sein, oder auch einen Teil eines größeren isolierten Systems bilden.

2) Wesentlich ist für diese Boltzmannsche Entropiedefinition, daß sich 1. in Analogie zur Thermodynamik einem individuellen Körper ein momentaner Entropiewert zuschreiben läßt, 2. daß die Entropie desselben auch für abnormale (also Nichtgleichgewichts-)Zustände durch Vergleich mit dem Normalzustand definiert ist. Bei den Gibbsschen Entropiedefinitionen wird von vornherein eine Systemmenge betrachtet, und somit der Begriff der Entropie, von der Thermodynamik abweichend, auf eine Gesamtheit von gedachten Vorgängen — und zwar in der Regel eine solche, welche dem durchschnittlichen Gleichgewichtszustand entspricht — übertragen.

nissen so unmeßbar groß wäre, daß die Abweichungen von dem Wahrscheinlichkeitsgesetz der großen Zahlen überhaupt nicht merkbar wären. Merklich abnormale Zustände müssen ja selbstverständlich um so seltener sein, und der durchschnittliche Zustand muß um so genauer mit dem wahrscheinlichsten oder Normalzustand übereinstimmen, je größer die für die Präzision der Wahrscheinlichkeitsverteilung maßgebende Zahl molekularer Einzelereignisse ist.

## II.

§ 5. Wie schon erwähnt wurde, gibt es doch eine ganze Reihe von Erscheinungen, in denen die Wirkung einer nicht allzugroßen Molekülanzahl zum Vorschein kommt, so daß die zufälligen Abweichungen von dem Normalzustand oder „Schwankungen“ physikalisch wahrnehmbar werden. Das ist also der erste greifbare Widerspruch zwischen Molekularstatistik und Thermodynamik: wenn wir einen Parameter eines im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Systems längere Zeit hindurch beobachten, werden wir den gemäß der Thermodynamik zu erwartenden, dem Maximum der Entropie entsprechenden Normalwert derselben zwar am häufigsten vorfinden, außerdem aber auch merklich abweichende Zustände. Der zeitliche Mittelwert jener Abweichungen oder die „mittlere Schwankung“ (beziehungsweise die Wurzel aus dem durchschnittlichen Schwankungsquadrat) charakterisiert somit für diesen Fall die Differenz, die wir voraussichtlich in einem beliebigen Zeitpunkt vorfinden dürften.

Es sei mir gestattet, den Fall<sup>1)</sup> etwas näher zu besprechen, an welchem ich diese Verhältnisse zuerst studierte: die zufälligen Dichteschwankungen eines Gases, beziehungsweise Konzentrationsschwankungen einer Lösung. Es ist das ja ein sehr einfaches und jetzt schon vielfach besprochenes Beispiel, aber man kann ihm doch noch neue Seiten abgewinnen. Knüpfen wir gleich an die Versuche an, welche Svedberg zur Verifizierung der von mir hierfür angegebenen theoretischen Formeln anstellte. Es wurde da eine in Ruhe befindliche kolloidale Goldlösung mittels Ultramikroskops betrachtet, und in bestimmten Zeitintervallen (39 mal pro Minute) wurde die Anzahl der augenblicklich im Gesichtsfelde befindlichen Goldkörnchen notiert.

Es sei hier der Anfang einer derartigen, im ganzen 517 Beobachtungen umfassenden Reihe angeführt:<sup>2)</sup>

12000200132412310211113112511102331 usw.

1) M. v. Smoluchowski, Boltzmann-Festschr. S. 626, 1904; Ann. d. Phys. 25, 205, 1908; Phys. Zeitschr. 13, 1069, 1912; Th. Svedberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 73, 547, 1911; Zeitschr. f. Kolloide 9, 219, 1911; Th. Svedberg u. Katsuji Inouye, Zeitschr. f. phys. Chem. 77, 145, 1911; Th. Svedberg, Die Existenz d. Moleküle, Leipzig 1912, insb. S. 148.

2) Th. Svedberg, Die Existenz der Moleküle S. 148.



Der Mittelwert der Anzahl  $n$  der suspendierten Teilchen, welche sich in dem sichtbaren Volumteil befinden, ist in der ganzen Beobachtungsreihe  $\nu = 1.55$ . Wir sehen also, daß demgegenüber prozentuell sehr bedeutende Schwankungen auftreten, was natürlich damit zusammenhängt, daß der normale Mittelwert  $\nu$  in diesem Falle so klein war.

In diesem Beispiele kann man die untereinander genau gleichen Goldkörnchen gleichsam als sichtbare Moleküle einer gewissen Substanz auffassen, welche sich durch Diffusion in dem Lösungsmittel, Wasser, fast gleichmäßig verteilt hat. Der momentane Mikrozustand im früher definierten Sinne, würde durch Angabe der Lage und Geschwindigkeiten sämtlicher Wassermoleküle und Goldkörner zu definieren sein.

Bei der Beobachtung des Makrozustandes sind dagegen die Wassermoleküle überhaupt ganz gleichgiltig, da wir sie nicht sehen, und interessiert uns allein die Anzahl der im betrachteten Volumteile befindlichen Goldkörner. Dabei kann ein jedes Korn offenbar mit gleicher Wahrscheinlichkeit irgendeine Lage innerhalb des Gefäßes annehmen und wird sie mit der Zeit alle durchlaufen. Das bildet die Basis unserer Wahrscheinlichkeitsbetrachtung.

Es wäre nun möglich (vorausgesetzt, daß die Körner genügend klein sind, so daß sie sich gegenseitig nicht behindern), aber äußerst unwahrscheinlich, daß alle Körner der ganzen Lösung gerade im betrachteten Raumteil anwesend sind, und der ganze übrige Raum leer ist. Der wahrscheinlichste Fall ist jedoch offenbar eine gleichmäßige Verteilung im ganzen Raume, und dem entspricht der zeitliche Durchschnittswert einer Anzahl  $\nu$  Körner für den betrachteten Raumteil.

Der Thermodynamiker würde also erwarten, eine unveränderliche Zahl, in dem obigen Falle ein oder zwei Körner vorzufinden.

Die wirkliche Anzahl  $n$  schwankt dagegen um diesen Mittelwert beträchtlich herum, und zwar läßt sich nun auf Grund des eben Gesagten leicht durch direkte Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen das Resultat gewinnen, daß die Wahrscheinlichkeit einer Zahl  $n$  beträgt:

$$(3) \quad W(n) = \frac{\nu^n e^{-\nu}}{n!}$$

und daß das mittlere Quadrat der Verdichtung,  $\delta = \frac{n^2}{\nu}$ , gegeben ist durch die Formel:

$$(4) \quad \overline{\delta^2} = \frac{1}{\nu}.$$

Nun treten tatsächlich in der Beobachtungsreihe, deren Anfang oben angegeben wurde, die Zahlen:



0	1	2	3	4	5	6	7
111	168	130	69	32	5	1	1

Male auf, und daraus findet man für  $\delta^2$  den beobachteten Wert 0.637, während obige Formel 0.645 ergibt, — gewiß eine befriedigende Übereinstimmung.

Bemerken wir nebstbei, daß in der ganzen Überlegung die Gestalt des betrachteten Volumteiles, die Beschaffenheit der Körner sowie die Art des Suspensionsmittels gar keine Rolle spielen. Sind diese Umstände also ganz einflußlos? Gewiß nicht. Sie haben zwar gar keinen Einfluß auf den Betrag der mittleren Schwankung, welcher durch (4) gegeben ist, aber wohl bedingen sie die Änderungsgeschwindigkeit der Schwankungen. Wären die Körner z. B. in Glyzerin, anstatt in Wasser suspendiert, so wäre die Brownsche Bewegung der Körner etwa 20 mal so langsam. Wir würden viel längere Reihen gleichartiger Zahlen erhalten, aber sowohl für  $\nu$  wie für  $\delta^2$  müßten dieselben Werte resultieren.

§ 6. In analoger Weise ist auch in anderen Fällen die Veränderlichkeit der molekularen Schwankungen von vielfachen Nebenumständen abhängig, welche die mittlere Größe derselben gar nicht beeinflussen. Es gilt nämlich für die zufälligen Schwankungen um den normalen Gleichgewichtszustand eine sehr allgemeine Formel, welche vom speziellen Mechanismus des betrachteten Vorganges weitgehend unabhängig ist.

Ist die Abweichung vom Normalzustand durch eine Koordinate  $\varepsilon$  definierbar, so beträgt die Wahrscheinlichkeit eines zwischen  $\varepsilon$  und  $\varepsilon + d\varepsilon$  befindlichen Zustandes:

$$(5) \quad W(\varepsilon)d\varepsilon = A e^{-\frac{N}{H} \chi(\varepsilon)} d\varepsilon,$$

wo  $\chi(\varepsilon)$  die bei Verschiebung aus dem Normalzustand geleistete Arbeit,  $A$  eine Konstante bedeutet. Dieser Satz läßt sich leicht als Spezialfall aus dem vorher (2) angeführten Boltzmannschen  $e^{\chi}$  Gesetz ableiten.<sup>1)</sup> Er kann übrigens auch in eine noch allgemeinere Form gefaßt werden, nämlich

$$(6) \quad W(\varepsilon)d\varepsilon = A e^{-\frac{N}{H}(S_0 - S_\varepsilon)} d\varepsilon$$

worin  $S_\varepsilon$  die einem Parameter-Werte  $\varepsilon$ ,  $S_0$  die dem Normalzustande entsprechende Entropie bedeutet, und läßt sich in dieser Form einfach durch Umkehr der Boltzmannschen Entropiedefinition

1) Und zwar durch Integration nach den Momenten und den von  $\varepsilon$  verschiedenen Koordinaten. Vgl. insbesondere A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 371, 1906; **22**, 569, 1907.

$$(7) \quad S = \frac{H}{N} \log W$$

plausibel machen. Jene Form (6) enthält, nebstbei bemerkt, als Spezialfall auch die automatischen Schwankungen der Temperatur, die in einem in ein Wärmebad getauchten Körper auftreten,<sup>1)</sup> und zwar erhält man für dieselben die Formel

$$W(\Delta \Theta) d\Theta = A e^{-\frac{CN}{2H} \left(\frac{\Delta \Theta}{\Theta}\right)^2} d\Theta$$

und die mittlere Schwankung

$$\overline{\Delta \Theta^2} = \frac{H}{NC} \Theta^2.$$

Auch das Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz läßt sich als Spezialfall jener Formel interpretieren.

Bei der Anwendung der Schwankungsformel (5) kommt am häufigsten der Fall stabilen Gleichgewichts vor, in welchem quasielastische Kräfte das System in die Normallage zurückzuführen suchen. Dann wird die Wahrscheinlichkeitsformel mit dem Gaußschen Fehlergesetz identisch, und die mittlere Größe der Schwankungen wird dadurch anschaulich gemacht, daß die durchschnittliche Schwankungsarbeit gleich wird:

$$(8) \quad \bar{\chi} = \frac{1}{2} \frac{H\Theta}{N}$$

also gleich der mittleren kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung eines Gasmoleküls in der X-Richtung (oder „eines Freiheitsgrades“). Da diese  $2.10^{-14}$  Erg beträgt, sehen wir, wie gering diese mittleren Abweichungen vom thermodynamischen Normalzustande sind, falls man sie in energetischem Maße ausdrückt.

Als Spezialfall hiervon lassen sich auch die oben besprochenen Dichte- und Konzentrationsschwankungen behandeln, falls die auf das betrachtete Volumen entfallende Molekühlzahl  $\nu$  genügend groß ist, so daß man sie als eine kontinuierliche Veränderliche auffassen darf, und man erhält dann für ideale Punktmoleküle die Dichte-Schwankungsformel

$$(9) \quad W(\delta) d\delta = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}} e^{-\nu \frac{\delta^2}{2}} d\delta$$

und daraus dieselbe Formel für den Mittelwert:

$$\delta^2 = \frac{1}{\nu},$$

welche sich für den Fall einer kleinen Molekühlzahl  $\nu$  durch direkte Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen beweisen läßt. Wenn es sich nicht

<sup>1)</sup> Vgl. auch: G. L. De Haas-Lorentz, Over de theorie van de Brown-sche beweging, Leiden 1912, p. 93.

um suspendierte Teilchen, sondern um chemische Moleküle handelt, ist ein direkter Nachweis der Dichteanomalien in Anbetracht der kolossalen Größe der Zahl  $\nu$  in den kleinsten wägbaren Mengen natürlich ausgeschlossen, aber indirekt sind sie erkennbar durch die optische Inhomogenität, die sie bewirken, und das damit verbundene Tyndall'sche Phänomen. So erklären sich die sogen. kritischen Opaleszenz-Erscheinungen. Doch das allgemein bekannteste Beispiel derartiger Erscheinungen ist das *Blau des Himmels*. In diesem Sinne könnte man sagen, daß die Menschen seit jeher den augenscheinlichsten Beweis der Überlegenheit der molekular kinetischen Theorie über die Thermodynamik vor Augen gehabt haben.

Unter anderen, in den letzten Jahren experimentell nachgewiesenen Schwankungserscheinungen bildet insbesondere die Verteilung von Emulsionsteilchen im Schwerefeld ein auffallendes Beispiel. Im übrigen möchte ich betreffs weiterer Details nochmals auf den vorher erwähnten Bericht (I. c. § 1) verweisen.

### III.

§ 7. Während sich das bisher Besprochene auf die „Schwankungen“ bezieht, — das ist jene Abweichungen von dem thermodynamisch zu erwartenden Normalzustand, welche man in einem im statistischen Gleichgewicht befindlichen System zu einem beliebigen Zeitpunkt wahrscheinlich vorfinden dürfte — gehen wir nun zu anderen Fragen über, welche bisher noch wenig behandelt worden sind.

Vor allem sei ein von dem vorigen abweichendes Problem aufgeworfen, welches sich ebenfalls auf ein im statistischen Gleichgewicht befindliches System bezieht, nämlich: Wie groß ist die *maximale* Abweichung vom Normalzustand, die innerhalb eines gegebenen Zeitraumes wahrscheinlich von selbst auftritt? Dies würde uns den innerhalb einer gewissen Beobachtungsdauer voraussichtlich zu erwartenden *auffallendsten Ausnahmefall* charakterisieren und so die Abweichung zwischen Thermodynamik und Molekularstatistik von einer neuen Seite her beleuchten.

Beispielsweise sei die von Svedberg gegebene Zahlenreihe (§ 5) betrachtet. Der Mittelwert der 517, in Abständen von  $\frac{1}{30}$  Minute gemachten, Beobachtungen ist 1·55; teilt man jene Zahlen in Gruppen von zweien und nimmt in jeder Gruppe die größere der beiden Zahlen, so erhält man das durchschnittlich innerhalb  $\frac{2}{30}$  Minuten auftretende Maximum, nämlich 2·1; in analoger Weise ist das durchschnittliche Maximum für die Dauer  $\frac{1}{3}$  Minute: 3·7; für 1 Minute 4·5; und das Maximum im Verlauf der ganzen, über 13 Minuten dauernden Beobachtungsreihe ist 7.

Natürlich ist es ja, daß man ein desto größeres Maximum einmal zu beobachten erwarten kann, je längere Zeit hindurch die Beobachtung dauert.

Die theoretische Behandlung des obigen Beispieles wäre jedoch sehr verwickelt, und es ist wohl besser, wenn wir vorderhand den einfachsten solchen Fall ins Auge fassen, nämlich den Fall Brownscher Molekularbewegung eines Suspensionsteilchens, obwohl für denselben bisher keine derartige experimentelle Untersuchung vorliegt.

§ 8. Bei den gewöhnlichen Formeln der Brownschen Bewegung, welche experimentell so schön bestätigt worden sind, handelt es sich um die Verteilung der am Ende der Zeit  $t$  erlangten Elongationen der Teilchen, während uns jetzt die größte, innerhalb einer gewissen Zeit  $t$  auftretende Verschiebung interessiert.

Zur Lösung unserer Frage müssen wir den Mechanismus der Brownschen Bewegung näher analysieren: derselbe kommt bekanntlich nach Analogie mit einem Glückspiel zustande, indem das Teilchen vollständig unregelmäßig gerichtete, annähernd geradlinige Wegstücke in großer Anzahl zurücklegt, und die schließliche Verschiebung die geometrische Resultante derselben bildet. Daher sind die Formeln für Brownsche Bewegung ganz analog mit dem Bernoulli-Gaußschen Fehlerverteilungsgesetz.

Wenn nämlich der Einzelversuch ebensogut  $+1$  wie  $-1$  ergeben kann, so sind bekanntlich die Gesamtergebnisse einer großen Anzahl  $n$  derartiger Versuche so verteilt, daß die Wahrscheinlichkeit eines Überschusses  $\gamma$  der positiven  $\frac{n+\gamma}{2}$  über die negativen  $\frac{n-\gamma}{2}$  Fälle beträgt:

$$W(\gamma) = \sqrt{\frac{2}{\pi n}} e^{-\frac{\gamma^2}{2n}}$$

und der mittlere, positive oder negative, Überschuß beträgt:

$$\sqrt{\frac{\gamma^2}{n}} = \sqrt{\frac{\gamma^2}{n}}.$$

Daraus erhält man tatsächlich die Formeln für Brownsche Bewegung, nämlich die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen sich in der Zeit  $t$  um die Entfernung  $\xi$  aus seiner Anfangslage entfernt:

$$(10) \quad W(\xi) d\xi = \frac{1}{2\sqrt{D\pi t}} e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi$$

und die mittlere, in der Zeit  $t$  erfolgende Verschiebung:

$$(11) \quad \sqrt{\xi^2} = \sqrt{2Dt},$$

wobei die Diffusionskonstante  $D$  die Größe  $D = \frac{H\Theta}{N \cdot 6\pi\mu a}$  bedeutet,



und zwar muß man als Größe der positiven oder negativen Wegstücke in der X-Richtung annehmen:  $\lambda_x = \frac{\xi}{\gamma} = \frac{1}{3\pi\mu a} \sqrt{\frac{H\Theta}{N}} m$ , und als Anzahl der in der Zeit  $t$  zurückgelegten Wegstücke:  $n = \frac{3\pi\mu a}{m} t$ .<sup>1)</sup> Letztere Größe entspricht somit der Anzahl der zufälligerweise entweder  $+\lambda_x$  oder  $-\lambda_x$  ergebenden Einzelversuche, und die experimentell verifizierten Formeln (10) (11) entsprechen der aus  $n$  Versuchen resultierenden Endverteilung.

Nun fragen wir aber jetzt nach dem mittleren, unter  $n$  Versuchen einmal erreichten Maximal-Überschuß. Die Antwort erfordert ziemlich umständliche Rechnungen<sup>2)</sup>, von denen ich nur das Schlußresultat anführen möchte: daß nämlich jener mittlere Maximal-Überschuß im Falle sehr großer Zahlen  $n$  mit einer gewissen Annäherung proportional wird dem Werte  $\sqrt{n \log n}$ . Die maximale, in gewisser Zeit erreichte Elongation ist also natürlich größer als die mittlere Verschiebung; sie steht zu jener im Verhältnis  $\sqrt{\log n}$ , wächst also mit der Zeit verhältnismäßig langsam über jene hinaus.

1) Ohne in Einzelheiten einzugehen, bemerken wir nur behufs Erklärung dieser Annahmen, daß während der auf ein einzelnes Wegstück entfallenden Zeit  $\tau = \frac{m}{3\pi\mu a}$  zufolge des Stokesschen Reibungsgesetzes eine Verminderung der ursprünglichen Translationsgeschwindigkeit im Verhältnis von  $\left(\frac{1}{e}\right)^2$  eintreten würde. Daher charakterisiert  $\tau$  tatsächlich die Dauer annähernd geradliniger Bewegung, und  $\lambda_x$  würde die während dieser Zeit von dem Teilchen zurückgelegte X-Strecke bedeuten, falls dasselbe sich mit der aus dem Äquipartitionsgesetz folgenden Molekulargeschwindigkeit bewegen würde (vgl. Smoluchowski Ann. d. Phys. **21**, 756, 1906). Ich halte dies selbstverständlich nicht für die exakteste Begründung der Formeln (10) (11), denn die Vergleichung der wirklichen Bewegung mit einem Aggregate geradliniger, gleichlanger Wegstücke bildet offenbar nur eine Annäherung und läßt einen gewissen Spielraum in den Annahmen für  $n$  und  $\lambda_x$  zu; auch könnte außerdem die Annahme des Stokeschen Gesetzes auf gewisse Bedenken stoßen, doch gibt diese Begründung den anschaulichsten Einblick in den Mechanismus der Brownschen Bewegung, und darum handelt es sich im obigen Fall.

2) Es handelt sich dabei um die Wahrscheinlichkeit, daß unter  $m$  Versuchen einmal ein Überschuß  $\gamma$  erreicht werde, während alle übrigen  $(m-1)$  Versuche einen kleineren Überschuß als  $\gamma$  ergeben. Dieselbe ist gleich der Summe der Wahrscheinlichkeiten, welche dem Eintreten jenes kombinierten Falles entweder beim ersten, oder zweiten . . . oder  $m$ ten Versuch entsprechen. Benützung der Bernoullischen Formel, Ersetzung der Summen durch Integrale und Reihenentwicklung unter Voraussetzung großer  $\gamma$  (im Vergleich zu  $\sqrt{m}$ ) ergibt die gesuchte Wahrscheinlichkeitsformel, aus welcher sich der durchschnittliche maximale Überschuß durch angenäherte Auswertung eines komplizierten Integrals ergibt. Da es hier weniger auf das angeführte Resultat, als auf die Einführung des Begriffes der mittleren maximalen Abweichung ankommt, mögen die Details der Rechnung übergangen werden.

§ 9. Dasselbe Problem kehrt in sämtlichen anderen Beispielen molekularstatistischer Gleichgewichtszustände wieder, ist aber im allgemeinen noch schwieriger mathematisch zu behandeln, als in dem eben besprochenen Falle. Derselbe ist nämlich insofern der einfachst mögliche, als es da gar keine in die Normallage zurückstrebende Direktionskraft gibt, denn das in einer Flüssigkeit von gleicher Dichte schwebende Teilchen befindet sich überall in einem indifferenten, astatistischen Gleichgewichtszustand. Damit hängt natürlich auch die Tatsache zusammen, daß hier die Verschiebungen aus der Anfangslage mit der Zeit über alle Grenzen hinauswachsen, falls wir den betrachteten Raum nicht durch feste Wände begrenzen. Es gibt hier überhaupt keine stabile Nullage, und weil  $\chi = 0$  in Formel (5), auch keine mittlere Schwankung in dem vorher besprochenen Sinne (als Zeitmittel über unendlich lange Zeiten).

In der Regel handelt es sich aber in der Physik um stabile thermodynamische Gleichgewichtszustände; dann tritt also bei größeren Verschiebungen die in die Ruhelage zurückwirkende Direktionskraft in Wirkung, welche die Größe der in beliebig langen Zeiten erreichten mittleren Abweichung auf einen endlichen Betrag (8) einschränkt. Die in einer gewissen Zeit wahrscheinlich erreichte maximale Abweichung wird offenbar mit der Zeit noch langsamer wachsen als im obigen Beispiel, aber das eine ist auch ohne Rechnung klar, daß sie für genügend lange Zeiten jeden beliebigen Betrag (innerhalb der durch die Art des Systems bestimmten Grenzen) erreichen wird. Denn auch der am wenigsten wahrscheinliche Zustand muß ja endlich einmal vorkommen.

#### IV.

§ 10. Damit sind wir unversehens in das Gebiet jener Vorgänge gelangt, welche die Thermodynamik als irreversible bezeichnet, und haben damit die am meisten diskutierte Streitfrage angeschnitten: wie kann man die Natur der Irreversibilität kinetisch erklären, da doch alle Bewegungsvorgänge<sup>1)</sup> reversibel sein müssen.

Wie wir sehen, gibt es vom Standpunkt der Molekularstatistik überhaupt keinen prinzipiellen Unterschied zwischen thermodynamischen Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtszuständen, beziehungsweise reversibeln und irreversibeln Vorgängen. Sämtliche nur möglichen „mikroskopischen Zustände“ besitzen im Verhältnis zum ausgeglichenen Normalzustand gewisse Wahrscheinlichkeiten und entsprechende Entropiewerte.

Wird ein molekulares System nur hinreichend lange Zeit hindurch beobachtet, so wird man auch die vom Normalzustand am meisten

1) Natürlich vorausgesetzt, die Elementarkräfte seien konservativer Natur.

abweichenden Zustände sich manchmal ereignen sehen, und zwar werden dieselben im Verlauf von Poincaré-Zermelo-Zyklen ebenso häufig im Stadium abnehmender wie im Stadium wachsender Entropie durchschritten. In Übereinstimmung mit den Prinzipien der Mechanik konservativer Systeme kann man also die Zeit ebensogut im positiven wie negativen Sinne ablaufen lassen. Kurz gesagt: sämtliche molekularen Vorgänge sind prinzipiell reversibel.

An den in den letzten Jahren experimentell beobachteten Schwan-  
kungsphänomenen erscheint gerade der Umstand dem Thermodynamiker am absonderlichsten, daß er hier mit eigenen Augen die Umkehr von Prozessen sieht, die allgemein als irreversibel gelten. Denn gemäß der klassischen Thermodynamik soll ja der zweite Hauptsatz in nichts zusammenfallen, wenn auch nur ein einziger der als irreversibel geltenden Prozesse sich umkehren läßt.<sup>1)</sup> Bei Svedbergs Versuchen sieht man ja das fortwährende Schwanken der Anzahl der im betrachteten Volum enthaltenen Goldkörner, beobachtet also die Umkehr des Diffusionsprozesses. Ebenso zeigt die Brownsche Bewegung die Umkehr des Prozesses der inneren Reibung in Flüssigkeiten, denn die Emulsions-  
teilchen werden in ihrer Bewegung durch die Flüssigkeitsreibung auf-  
gehalten, setzen sich dann aber wieder von selbst in Bewegung; Teil-  
chen, welche sich infolge ihrer Schwere dem Gefäßboden genähert  
haben, steigen mitunter wieder von selbst in höhere Schichten hinauf.

Ist es also ein bloßes Vorurteil, welches uns bisher die Irreversibilität der Diffusion, inneren Reibung usw. vorgetäuscht hat? Keines-  
wegs, es kommt eben alles auf die Art des Anfangszustandes und auf die Zeitdauer der Beobachtung an. Würden wir unsere Beobachtung unermesslich lange Zeit hindurch fortsetzen, so würden uns sämtliche Vorgänge reversibel erscheinen; annähernd normale Zustände würden häufig wiederkehren, abnormale nur sehr selten — aber wiederholen würden sie sich alle.

Dagegen würden wir bei verhältnismäßig kurzer Beobachtungs-  
frist, falls wir von einem abnormalen, also recht unwahrscheinlichen Anfangszustand ausgehen, in der Regel nur den Übergang zu wahr-  
scheinlicheren Zuständen, also eine Zunahme der Entropie antreffen, und der Vorgang würde uns irreversibel zu sein scheinen. Nun ist die Zahl der Moleküle, welche in den physikalischen Prozessen des gewöhnlichen Lebens zur Wirkung kommen, eine so ungeheuer große, die Zustände, die man als vom Normalzustand merklich abweichend erkennt, sind im Sinne der Molekularstatistik so ungeheuer unwahr-

1) Wir werden sehen, daß doch der zweite Hauptsatz eine gewisse Bedeutung behält, was damit zusammenhängt, daß die „Umkehr“ nicht vom Willen des Experimentators abhängt.

scheinlich, daß wir in der kurzen Zeit des menschlichen Lebens fast nie Gelegenheit haben, ihre automatische Wiederkehr zu beobachten.

Boltzmann drückte dies so aus, daß die Kurve, welche die Veränderung der  $H$ -Funktion, das ist der negativ genommenen Entropie eines Systems, als Funktion der Zeit angibt:  $H = f(t)$ , in der Nähe solcher Punkte, welche einem großen  $H$ -Wert entsprechen, fast immer sofort nach abwärts sinkt; und zwar gilt dies sowohl für wachsende wie auch für abnehmende Zeitfolge.

Diese Boltzmannsche Erklärungsweise der Irreversibilität ist bekanntlich vielfach angegriffen worden, und man hat sie mitunter geradezu als sinnlos bezeichnet. Zur geringen Zahl jener, welche ausdrücklich für dieselbe eingetreten sind, gehören insbesondere P. und T. Ehrenfest, welche zur Klarlegung der Sache und zum Nachweis, daß da wenigstens keine inneren Widersprüche vorliegen, beigetragen haben.<sup>1)</sup>

§ 11. Es dürfte deshalb wohl von Interesse sein, ein einfaches Beispiel näher zu betrachten, an welchem man den graduellen Übergang vom phänomenologisch irreversibeln Verhalten zur ungeordneten „mikroskopischen“ Molekularbewegung klar überblicken und sich von der Richtigkeit der statistischen Irreversibilitätserklärung überzeugen kann.

Stellen wir uns zunächst vor, daß auf das in der Flüssigkeit suspendierte, die Brownschen Molekularbewegungen ausführende Teilchen (§ 8), von welchem vorher die Rede war, eine negative, der Entfernung von der  $Y$ -Achse proportionale elastische Kraft wirke. Vorstellbar wäre eine praktische Realisierung dieses Falles durch Anwendung eines geschichteten Mediums mit variabler Dichte. Wenn man anstatt § einen Winkel  $\varphi$  einführt, entspricht das unmittelbar auch dem Falle, wo ein Körperchen an einem dünnen Torsionsfaden aufgehängt ist, so daß es unter dem Einfluß der elastischen, in die Ruhelage zurückwirkenden Torsionskraft steht, andererseits aber infolge Anwesenheit des umgebenden Mediums die unregelmäßigen rotatorischen Brownschen Molekularbewegungen ausführt. Ich habe schon an anderer Stelle (l. c.) darauf hingewiesen, daß die Verwirklichung dieses Falles in einer zu Messungen geeigneten Art im Bereiche experimenteller Möglichkeit liegt. Es besteht übrigens auch eine gewisse Analogie mit den Versuchen Perrins über die Verteilung von Emulsionsteilchen im Schwerfeld; die Analogie ist nur recht roh, aber erleichtert doch das Verständnis einiger Details der nachfolgenden Überlegungen.

Nehmen wir also an, daß die äußere elastische Kraft im Punkte  $x$  gleich sei:

$$X = -bx,$$

1) Phys. Zeitschr. 8, 311, 1907 und Enzykl. d. math. Wiss. l. c.



und bezeichnen wir ferner die Geschwindigkeit, welche das Teilchen unter Einfluß einer treibenden Kraft  $b$  und des Stokesschen Reibungswiderstandes erlangen würde, zur Abkürzung mit  $\beta$ , so daß gilt:

$$\beta = \frac{b}{6\pi\mu a\eta}.$$

Diese Größe  $\beta$  ist dann das Maß für die durch die elastische Kraft hervorgerufene Beweglichkeit, während der Diffusionskoeffizient  $D$  des Teilchens die Intensität der unregelmäßigen Molekularbewegung charakterisiert. Für das Verhältnis dieser Größen [siehe (10, 11)] gilt somit die Beziehung:

$$(12) \quad \frac{\beta}{D} = \frac{N}{H\Theta} b.$$

Wenn nun ein derartiges, in einem elastischen Felde befindliches Teilchen zu Anfang der Zeit von der Entfernung  $x_0$  ausgeht, so finde ich für die Wahrscheinlichkeit, daß es zur Zeit  $t$  die Abszisse  $x \dots x \pm dx$  einnehmen wird, den Ausdruck:

$$(13) \quad W(x, x_0, t) dx = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D(1 - e^{-2\beta t})}} e^{-\frac{\beta(x - x_0 e^{-\beta t})^2}{2D(1 - e^{-2\beta t})}} dx.$$

Sie werden mir wohl gestatten, daß ich die ziemlich umständliche Ableitung dieser Formel, welche ich an anderer Stelle ausführlich wiedergeben werde<sup>1)</sup>, heute übergehe und die Formel nur zur Illustrierung unserer allgemeinen Betrachtungen benütze.

Vor allem sehen wir, daß unsere Formel für genügend kurze Zeiten  $t$  identisch wird mit der Formel (10) für gewöhnliche Brownsche Bewegung. Dagegen stellt sich innerhalb sehr langer Zeitdauer (für  $t = \infty$ ) aus (13) eine stationäre Verteilung her:

$$(14) \quad W(x) dx = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D}} e^{-\frac{\beta x^2}{2D}} dx = e^{-\frac{\beta x^2}{2H\Theta}} \sqrt{\frac{N}{H\Theta}} dx,$$

in welcher der Einfluß des ursprünglichen Anfangszustandes ganz verschwunden ist, und welche in Übereinstimmung mit der allgemeinen Schwankungsformel (5) die (innerhalb langer Zeit) durchschnittliche Wahrscheinlichkeit einer Abweichung  $x$  von der Normallage angibt. Aus derselben folgt für die Entropie eines durch den Koordinatenwert  $x$  definierten makroskopischen Zustandes der Ausdruck:

$$(15) \quad S(x) = \frac{H}{N} \log W(x) = \text{const} - \frac{\beta x^2}{2} \frac{1}{\Theta},$$

der natürlich gleich ist der aus der Nullage geleisteten Arbeit, dividiert durch die Temperatur.

1) M. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie A. 1913 p. 418.

Nun möchten wir uns aber die von einem gewissen Teilchen wirklich zurückgelegten Verschiebungen graphisch konstruieren, indem wir die Entfernung  $x$  desselben als Funktion der Zeit  $t$  auftragen. Das wird dadurch erschwert, daß die zitternde Brownsche Bewegung eine sozusagen nicht differenzierbare Zickzacklinie mit unermeßlich vielen Zacken ergibt, die mit unermeßlicher Geschwindigkeit<sup>1)</sup> durchlaufen werden. Also verfährt man rationeller in der Weise, daß man sich die momentane Lage des Teilchens in aufeinanderfolgenden Zeitintervallen  $d\tau$  anzeichnet, und die so durch Verbindung dieser Punkte entstehende Kurve<sup>2)</sup> wollen wir nun im Auge behalten. (Fig. 1.) Sie

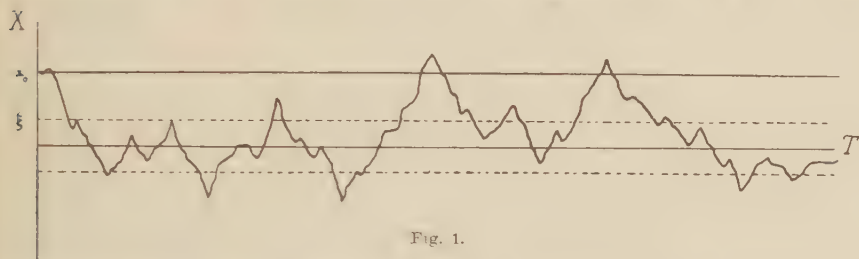


Fig. 1.

charakterisiert also die augenblickliche Abweichung des makroskopischen Zustandes eines gegebenen Systems vom Normalzustand und kann in wenig veränderter Gestalt auch zur Versinnlichung der zeitlichen Änderungen der Entropie desselben dienen. Denn die entsprechende Boltzmannsche  $H$ -Kurve erhielte man nach (15) einfach, indem man  $x^2$  anstatt  $x$  als Ordinate auftragen würde.

Das Teilchen durchläuft mit der Zeit alle möglichen Lagen, hält sich natürlich am meisten in der Nähe der Nullage auf, kehrt aber auch mitunter in seine ursprüngliche Entfernung  $x_0$  zurück, indem es ein jedesmal in etwas verschiedener, durch den momentanen Mikrozustand (Koordinaten und Momente sämtlicher Moleküle des Systems) bedingter Weise umher wandert.

§ 12. Würde man sich nun alle Durchschnittspunkte der Kurve mit der Geraden  $x = x_0$ , samt den angrenzenden Kurvenstücken, vom Ausgangspunkte  $x = x_0$ ,  $t = 0$ , auftragen, so erhielte man ein Zustands-

1) Dies würde aus der Formel (11) folgen. In Wirklichkeit ist dieselbe nur für solche Zeitintervalle gültig, die erheblich größer sind als die im § 8, Anm., angegebene Zeit  $\tau$ , und wird die Geschwindigkeit für sehr kurze Intervalle gleich der Molekulargeschwindigkeit.

2) Es wäre natürlich zu viel von uns verlangt, daß wir die Gleichung einer solchen individuellen  $H$ -Kurve angeben sollten; seitdem man die Brownschen Bewegungen näher beobachtet, hat man ja schon darauf verzichten müssen, mit den sanft gewundenen glatten Kurven der gewöhnlichen analytischen Geometrie die physikalische Wirklichkeit überall darstellen zu können.

kurvenbüschel, welches die wahrscheinlichen Bewegungen einer Schar von Teilchen repräsentieren würde, die anfänglich alle von demselben Punkt  $x_0$  ausgehen.

Die nach Ablauf der Zeit  $t$  in dieser Schar herrschende Verteilung ist natürlich durch eben dieselbe Wahrscheinlichkeitsformel (13) gegeben.

Aus derselben findet man sofort für das Quadratmittel der Abweichung:

$$(16) \quad \overline{x^2} = \frac{D}{\beta} [1 - e^{-2\beta t}] + x_0^2 e^{-2\beta t}$$

und für die durchschnittliche Abweichung:

$$(17) \quad \bar{x} = x_0 e^{-\beta t}.$$

Für ganz kurze Zeiten gibt dies natürlich wieder die bekannte Formel (11) der Brownschen Bewegung:

$$\overline{(x - x_0)^2} = 2Dt,$$

und die Teilchen verschieben sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit nach oben wie nach unten. Nach sehr langer Zeit aber ist die Normallage die wahrscheinlichste, und es stellt sich natürlich in Übereinstimmung mit (8) die mittlere Schwankung her:

$$(18) \quad \overline{x_\infty^2} = \frac{H\Theta}{N} \frac{1}{b} = \xi^2,$$

welche in der Figur durch die punktierten Geraden  $x = \pm \xi$  angedeutet ist.

Wir sehen also:

1. daß der makroskopische Zustand  $x_0$  innerhalb langer Zeiträume, im Widerspruch mit der Thermodynamik, ebensooft im Stadium wachsender wie abnehmender Entropie durchschritten wird:

2. daß die zur Zeit  $t$  herrschende mittlere Abweichung  $\sqrt{\overline{x^2}}$  nur in dem Falle zeitlich abnimmt, falls der Ausgangspunkt außerhalb der mittleren Schwankung  $\xi$  gelegen war. Im entgegengesetzten Fall wächst die mittlere Abweichung der Punkteschar gegen jenen Grenzwert  $\xi$  an, und die durchschnittliche Entropie derselben muß im Widerspruch mit der Thermodynamik mit der Zeit abnehmen;<sup>1)</sup>

1) Es ist ja klar, daß im stationären Zustand, in welchem alle möglichen Lagen vorkommen, der durchschnittliche Wert der Entropie kleiner sein muß, als der Maximalwert derselben, welcher dem „Normalzustand“ entspricht. Würde es sich dagegen um die Wahrscheinlichkeit handeln, daß alle Teilchen einer unendlich zahlreichen und unendlich lange Zeit hindurch sich selbst überlassenen Systemschar in einem gewissen Momente bestimmte  $x$ -Lagen einnehmen, so würde diese allerdings in endlichen Zeiten nur zunehmen. Es würde das dem „Zerühren“ einer nicht stationären Verteilung bei Gibbs entsprechen. Eine dem-

3. daß jedoch, wenn der Ausgangspunkt ein sehr abnormaler war ( $\frac{x_0}{\xi}$  sehr groß), schon nach sehr kurzer Zeit die große Mehrzahl der Kurven jenes Büschels unter den Anfangswert sinkt.

Letzteres läßt sich leicht quantitativ nachweisen, indem man die Zeit  $\tau$  berechnet, nach deren Verlauf die Wahrscheinlichkeit eines Teilchens, ein  $x > x_0$  zu besitzen, nur einen Bruchteil  $\alpha$  der Wahrscheinlichkeit eines  $x < x_0$  beträgt, also:

$$\int_{x_0}^{\infty} W dx = \alpha \int_{-\infty}^{x_0} W dx.$$

So erhält man für jenen Zeitraum einen Ausdruck von der Größenordnung

$$(19) \quad \tau = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\xi}{x_0} \right)^2$$

diese Größe, welche man vielleicht „Bedenkzeit“ oder „Verzögerungsdauer“ des Vorganges nennen könnte, nimmt offenbar mit Vergrößerung der Abnormalität  $\frac{x_0}{\xi}$  beliebig rasch ab. Es kommen eben stark abnormale Abweichungen  $x_0 \gg \xi$  so selten vor, daß ein Beobachter, welcher ein stark abweichendes System  $x_0$  erblickt, sicher darauf wetten kann, daß es entweder sich bereits auf dem absteigenden Kurvenast befindet, oder aber nur sehr kurze Zeit sich seines Aufstiegs freuen wird. Mit anderen Worten: außerhalb des Schwankungsbereiches haben die  $H$ -Kurven mit Vorliebe ihre Maximalelongationen, innerhalb derselben sind die meisten Minima gelegen, und dabei nimmt gleichzeitig die Dichte der Kurvenscharen nach außen hin kolossal ab.

In dem von uns betrachteten Falle können wir also das Auftreten einer scheinbaren Irreversibilität bei prinzipiell reversibeln Vorgängen in allen Einzelheiten verfolgen und finden dabei die Boltzmannschen Gedanken aufs genaueste verwirklicht.<sup>1)</sup> Übrigens äußert sich die Reversibilität dabei auch in dem Umstande, daß dieselbe Formel (13) auch für umgekehrte Zeitfolge gilt, indem sie die Wahrscheinlichkeit angibt, daß ein augenblicklich in  $x_0$  befindliches Teilchen sich vor einer Zeit  $t$  innerhalb  $x \dots x + dx$  aufgehalten habe.<sup>2)</sup>

entsprechende Entropie würde also tatsächlich nur zunehmen können — aber sie hätte nur eine abstrakte Bedeutung und würde kein Analogon bilden zu der den wirklichen augenblicklichen Zustand eines einzelnen Systems charakterisierenden thermodynamischen Entropie.

1) Ehrenfests Erklärungsweise mittels der „Treppenkurve“ findet hier ihre Verwirklichung, falls man die Zeitintervalle  $\Delta t > \tau$  wählt. Doch sehen wir, daß der diskontinuierliche Charakter der  $H$ -Kurve keine unbedingt wesentliche Rolle spielt.

2) Eine nähere Ausführung dieses Punktes findet sich in der zitierten Abhandlung: Bull. Acad. Cracovie A 1913 S. 432.



§ 13. Nun wollen wir an der Hand dieses Beispiels gleich zu einem weiteren Problem übergehen.

Ist der Anfangszustand ein sehr abnormaler, also  $x_0 \gg \xi$ , so sehen wir aus dem Vergleich der Formeln (16) und (17), daß die zufälligen, durch die Molekularbewegung bewirkten Unterschiede der einzelnen, von jenem Punkt  $x_0$  ausgehenden Zustandskurven schon nach sehr kurzer Zeit vernachlässigt werden können, indem sich alle Punkte fast genau gemäß den gewöhnlichen Gesetzen des irreversibeln Reibungswiderstandes bewegen werden:

$$(20) \quad x = x_0 e^{-\beta t}$$

Das gilt jedoch nur, solange der Zustand sich weit außerhalb des Schwankungsbereiches  $\xi$  befindet. Innerhalb jenes Bereiches haben die Vorgänge wesentlich den Charakter der Brownschen Molekularbewegung, und nur sehr selten kommt ein Ansteigen gegen erheblich anormale Werte hin vor.

Es entsteht also die Frage: Kann man nicht die Größenordnung der Zeit  $T$  angeben, nach deren Ablauf wahrscheinlich wieder eine Wiederkehr<sup>1)</sup> des ursprünglichen abnormalen, makroskopischen Zustandes eintreten könnte?

Nach Formel (14) ist ja die durchschnittliche Wahrscheinlichkeit eines zwischen  $x_0$  und  $x_0 - \Delta x$  gelegenen Zustandes bekannt und andererseits ist dieselbe definierbar als der Quotient der Zeiten, während welcher sich das System in jenem Bereiche  $x_0 \dots x_0 - \Delta x$  befindet, dividiert durch die Gesamtzeit, und dies können wir als äquivalent betrachten mit dem Quotienten der einmaligen Durchschreitungsdauer  $\Delta t$  des Gebietes  $\Delta x$  durch die Wiederkehrzeit  $T$ .<sup>2)</sup>

Es gilt somit:

$$\sqrt{\frac{\beta}{2D\pi}} e^{-\frac{\beta x_0^2}{2D}} \Delta x = \frac{\Delta t}{T},$$

andererseits erhält man aus (20):

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{\beta x}.$$

Somit:

$$(21) \quad T = \sqrt{\frac{2\beta D}{\beta}} \frac{e^{\frac{\beta x_0^2}{2D}}}{\beta} = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta}} \cdot \frac{\xi}{x_0} \cdot e^{\frac{\beta x_0^2}{2\xi^2}}.$$

1) Natürlich abgesehen von der Brownschen Bewegungsphase innerhalb der „Bedenkzeit“  $\tau$ .

2) Eigentlich ist dies als mathematische Definitionsgleichung des Begriffs der Wiederkehrzeit  $T$  zu betrachten. Die physikalische Bedeutung dieses Begriffes beruht darauf, daß  $T$  eine Art Mittelwert aus den Zeiten darstellt, welche zwischen zwei aufeinanderfolgenden Durchschreitungen der  $x_0$ -Lage verstreichen, falls  $x_0 \gg \xi$  ist.

Die Wiederkehrzeit ist also desto länger, je kleiner die Beweglichkeit  $\beta$ , und je größer die Abnormalität  $\frac{x_0}{s_0}$  ist; sie wächst offenbar äußerst rasch mit der Größe der letzteren.

Gewiß läßt diese Rechnung an Strenge (in bezug auf die Art der Mittelbildung) manches zu wünschen übrig, aber hinreichen dürfte sie doch zu einer Schätzung der Größenordnung der Zeit, in welcher die Umkehr eines scheinbar irreversibeln Vorganges zu erwarten ist. Dies ist offenbar die für die Frage der Irreversibilität grundlegende Größe. Denn der von Boltzmann schätzungsweise berechnete Poincaré-Zermelo-Zyklus, welcher die Rückkehr des Mikrozustandes bestimmt, hat nur eine abstrakte mathematische Bedeutung; physikalisch beobachten läßt sich nur die Wiederkehr des Makrozustandes, welche übrigens, wie schon erwähnt, in einem Poincaré-Zermelo-Zyklus sich offenbar sehr oft ereignen muß, da ja derselbe Makrozustand durch eine Menge verschiedener Mikrozustände realisiert wird.<sup>1)</sup>

§ 14. Analoge Überlegungen könnte man auf andere irreversible Vorgänge anwenden, doch wird die Durchführung der Rechnung dadurch sehr erschwert, daß die Änderungsgeschwindigkeit des Makrozustandes meist von mehr als einer Koordinate abhängt. Interessant wäre es beispielsweise die Zeit zu erfahren, innerhalb welcher in einem würfelförmigen Raume [von der Kantenlänge  $l = 1$  cm] in einer Mischung gleicher Teile Sauerstoff und Stickstoff einmal selbsttätig eine teilweise Entmischung eintreten dürfte, so daß die mittlere Konzentration des Sauerstoffs in der einen Hälfte des Raumes etwa um ein Prozent höher wäre als in der anderen.

In diesem Falle hängt der Diffusionsprozeß von der ganzen Konzentrationsverteilung ab. Vielleicht dürfen wir aber diesen Umstand außer acht lassen, um nicht in langwierige Rechnungen zu verfallen, und können mit roher Annäherung in einer allerdings etwas gewagten Weise folgendermaßen argumentieren:

War ursprünglich ein größerer Konzentrationsunterschied der beiden Raumhälften vorhanden, so stellt sich mit der Zeit eine annähernd sinusförmige Verteilung der Konzentration  $c$  her, welche sich mit der Zeit in exponentiellem Maßstabe verflacht:

$$c = \frac{1}{2} + A e^{-\frac{\pi^2 D t}{l^2}} \sin \frac{\pi x}{l}.$$

1) In Fällen der oben betrachteten Art, in welcher der Makrozustand durch einen einzigen Parameter definiert wird, findet eine genaue Wiederkehr desselben statt, während der Mikrozustand bei allen nicht exakt periodischen Systemen nur annähernd, je nach Größe des Koinzidenzgebietes, wiederkehrt.

Die augenblickliche durchschnittliche Verdichtung in der einen Raumbälfte ist dann:

$$\delta = \frac{2A}{\pi} e^{-\frac{\pi^2 D t}{l^2}}$$

und die Zeitdauer, während welcher  $\delta$  um  $\Delta\delta$  abnimmt, wird:

$$\Delta t = \frac{\Delta\delta}{\delta} \frac{l^2}{\pi^2 D}.$$

Anderseits ist die allgemeine Wahrscheinlichkeit einer Verdichtung des einen Bestandteiles der Mischung um  $\delta \dots \delta - \Delta\delta$  nach Formel (9)

$$W(\delta) \Delta\delta = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}} e^{-\frac{\nu \delta^2}{2}} \Delta\delta = \frac{\Delta t}{T}$$

wo  $\nu$  die normal auf die eine Raumbälfte entfallende Anzahl Moleküle desselben bedeutet. Somit erhält man in der früher dargelegten Weise

$$T = \frac{l^2}{\pi^2 D \delta} \sqrt{\frac{2\pi}{\nu}} e^{\frac{\nu \delta^2}{2}}$$

oder nach Einführung der mittleren Konzentrationsschwankung  $\xi = \frac{1}{\sqrt{\nu}}$ :

$$(22) \quad T = \frac{l^2 \sqrt{2}}{\pi^{\frac{3}{2}} D} \cdot \frac{\xi}{\delta} \cdot e^{\frac{\delta^2}{2\xi^2}}.$$

Einsetzen der Zahlenwerte lehrt, daß man nur dann hoffen kann, eine einmalige automatische Entmischung vom oben angegebenen Betrag zu beobachten, wenn man eine Zeit  $T$  zuwarten würde, die von der Größenordnung  $10^{10^{14}}$  Sekunden ist. Prozesse von solchem Maßstabe kann man also ruhig irreversibel nennen. Dagegen würde man für Raumteile von kleinster mikroskopischer Sichtbarkeit  $[0,2\mu]^3$  eine Zeit  $T$  von der Größenordnung  $10^{-9}$  Sekunden erhalten.<sup>1)</sup> Für so kleine Raumteile kann also von einer Irreversibilität der Diffusion gar nicht die Rede sein.

Überhaupt kann man allgemein sagen, daß die Irreversibilität nur ein subjektiver Begriff des Beobachters ist, dessen Anwendbarkeit nicht von der Art des Naturvorganges, sondern von der Lage des Ausgangspunktes und der Beobachtungsdauer abhängt. Solche Vorgänge werden uns irreversibel zu sein scheinen, deren Ausgangspunkt weit außerhalb des mittleren Schwankungsbereiches liegt, und welche nur

1) In solchen würde die mittlere Konzentrationsschwankung dem angenommenen Betrage der Entmischung nahekommen, daher verliert für dieselben eigentlich der Begriff der Wiederkehrzeit seine physikalische Anwendbarkeit.

während eines im Vergleich zur Wiederkehrzeit kurzen Zeitintervalles beobachtet werden.

Die enormen quantitativen Unterschiede der Wiederkehrzeiten, welche die vorigen Beispiele illustrieren, rechtfertigen natürlich vollkommen die praktische Wichtigkeit des Irreversibilitätsbegriffs und zeigen, daß die molekularstatistische Aufklärung desselben in keiner Weise gegen die Erfahrung verstößt. Dabei sei noch ausdrücklich betont, daß wir nirgends eine spezielle Hypothese der molekularen Unordnung eingeführt haben, etwa in dem Sinne, daß in der Natur ein ungeordneter Anfangszustand eines Systems niemals in einen geordneten übergehen könne, oder daß wahrscheinlichere Zustände immer auf unwahrscheinlichere folgen müßten.

Es laufen gewiß bei der Hypothese der ergodischen Zustandsverteilung manche Voraussetzungen unter, doch scheint mir eine Unordnungshypothese in solcher Fassung nicht nur unnötig, sondern sogar unrichtig zu sein, wie aus dem Vorhergehenden wohl zur Genüge erhellt.<sup>1)</sup>

§ 15. Es ist vielleicht nicht überflüssig, auch noch ausdrücklich hervorzuheben, daß der Begriff der Wiederkehrzeit  $T$  eines scheinbar irreversibeln Vorganges sich nur auf stabile thermodynamische Systeme anwenden läßt. Ein indifferentes System ohne Nullage — beispielsweise ein die gewöhnliche Brownsche Bewegung ausführendes Teilchen — besitzt gar keine mittlere Wiederkehrzeit und auch keine mittlere Schwankung, weil dasselbe sich mit der Zeit wahrscheinlich immer weiter aus seiner Anfangslage entfernt.

Man könnte versuchen, noch einen verallgemeinerten Begriff einzuführen: die *mittlere Übergangszeit*, die durchschnittlich zum Übergang aus einem makroskopischen Zustand in einen anderen erforderlich ist. Aber einigermaßen überraschend ist es, daß bei derartigen indifferenten Systemen auch keine mittlere Übergangszeit existiert.

Es ist lehrreich diesen Umstand näher zu überlegen, indem man ihn durch ein Wahrscheinlichkeitsexempel illustriert, da er zeigt, wie leicht man auf diesem Gebiete in logische Fehler verfallen kann.

1) Der Stoßzahlansatz, welcher in den Theorien der Diffusion, Zähigkeit, Wärmeleitung und des  $H$ -Theorems der Gastheorie zur Anwendung kommt, beruht allerdings auf der Annahme einer gewissen elementaren Unordnung. Er ist aber sicher nicht exakt richtig, wenn es sich um die Beschreibung der zeitlichen Veränderungen einer individuellen Gasmasse handelt, dagegen ist seine Anwendung ganz gerechtfertigt, wenn das durchschnittliche Verhalten einer Schar solcher Gasmassen dargestellt werden soll, die von einem abnormalen makroskopischen Zustand ausgehen. Von der obigen Darstellung abweichende, ganz eigentümliche Anschauungen über das Problem der Irreversibilität sind jüngst von Borel geäußert worden: Journ. d. Phys. 3, 189, 1913. Ich kann mich denselben in keiner Weise anschließen, möchte aber an dieser Stelle in keine Polemik eingehen.



Es ist gewiß, daß ein von einem gegebenen Punkt ausgehendes Teilchen mit der Zeit infolge seiner Brownschen Bewegung jeden beliebigen anderen Punkt erreichen wird. Ebenso würde ein Spieler, welcher „Gerade oder Ungerade“ spielt, jeden gewünschten Betrag gewinnen, falls er genügend Kapital zur Verfügung hätte, um die ungünstigen Eventualitäten zu überdauern, denn er hat die Vorhand und braucht das Spiel erst dann zu unterbrechen, wenn der gewünschte Betrag erreicht ist, was sich im Laufe der Zeit einmal ereignen muß.<sup>1)</sup>

Trotzdem es aber der Spieler in seiner Macht hat, jeden gewünschten Betrag zu gewinnen, kann er daraufhin doch keinen regelmäßigen Erwerb einrichten, denn die Anzahl von Würfeln und damit auch die Spieldauer, welche zur Erreichung eines auch noch so kleinen Überschusses, sagen wir der Einheit, im Mittel erforderlich ist, ist unendlich groß.

Die Wahrscheinlichkeiten, beim ersten, dritten, fünften usw. Wurf die Gewinnsumme Eins zu erreichen, betragen nämlich:

$$\frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4}, \quad \frac{1 \cdot 3 \cdot 1}{2 \cdot 4 \cdot 6}, \quad \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 1}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8} \text{ usw.}$$

Deren Summe ist natürlich Eins, aber die durchschnittliche zum Gewinn erforderliche Anzahl von Würfeln:

$$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{4} + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4} \cdot \frac{5}{6} + \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 4 \cdot 6} \cdot \frac{7}{8} + \dots$$

bildet eine divergente Reihe.

Populär ausgedrückt: Es ist sicher, daß der Spieler gewinnen wird, aber wenn ihn gerade das Unglück verfolgt, so verliert er so viel Zeit, daß die durchschnittliche Rentabilität des Spieles Null wird. Auf die Molekularstatistik übertragen, lehrt uns das Beispiel, daß die zum Übergang eines Teilchens in eine gegebene andere Lage durchschnittlich erforderliche Zeit unendlich groß ist. Sie wird jedoch

1) Natürlich ist dabei vorausgesetzt, daß die Gewinn- und Verlustchance bei jedem Einzelwurf gleich sind. Wenn wie in Monte Carlo die Gewinnmöglichkeit des Einzelwurfs kleiner ist als die Verlustmöglichkeit, so ist der Spieler natürlich immer im Nachteil. Es gleicht das dann der Brownschen Bewegung einer Gummiguttemulsion in angesäuertem Wasser: die Teilchen werden durch die Schwere vorwiegend zu Boden gezogen, und wenn sie einmal an den Gefäßboden geraten, kleben sie schon für immer fest. Dagegen ist das Verhalten der Gummiguttemulsion in reinem Wasser ganz verschieden, denn die an die Wand stoßenden Teilchen bleiben nicht an derselben kleben, und es stellt sich die von Perrin experimentell studierte stabile Schwerkverteilung her. Es gleicht das einer humanitären Spielbank, welche dem bankrotten Spieler erlaubt, in Gedanken weiterzuspielen, und ihm den eventuellen schließlichen Reingewinn bar auszahlt.

endlich werden, falls der Raum, innerhalb dessen das Teilchen sich bewegen kann, durch Gefäßwände begrenzt ist, so daß das System ein endliches wird. Dasselbe gilt allgemein für stabile Systeme.

## V.

§ 16. So hat uns also die Molekularstatistik der Reihe nach drei Größen an die Hand gegeben, welche in Übereinstimmung mit unseren bisherigen Erfahrungen die Fehlergrenzen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik charakterisieren: die mittlere Schwankung um den Normalzustand, die mittlere in einer bestimmten Zeit zu erwartende maximale Abweichung und endlich die Wiederkehrzeit abnormaler Zustände.

Gleichzeitig hat aber die quantitative Berechnung gezeigt, daß diese Fehler in der Praxis nur bei jenen Vorgängen in Betracht kommen, bei welchen die mittlere Schwankung eine physikalisch merklliche Größe ist, während sonst die praktische Bedeutung der Thermodynamik in vollem Maße bestehen bleibt. Es kann also selbstverständlich keine Rede davon sein, ein für die moderne Physik so wichtiges ökonomisches Erklärungsprinzip wie den zweiten Hauptsatz einfach umzustoßen. Wie wäre derselbe demnach zu formulieren, wenn man sich nicht damit begnügt, die experimentell nachgewiesenen Mängel der traditionellen Fassung desselben einfach zu ignorieren.<sup>1)</sup>

Wird er in der abstraktesten und am meisten von Anthropomorphismus freien Weise ausgesprochen: „Die Entropie eines abgeschlossenen Systems kann im Laufe der Zeit nur zunehmen“, so tritt der Widerspruch am deutlichsten zutage. Die Entropie eines Systems kann ja ebensowohl zu- wie abnehmen (vgl. Fig. 1). Man kann nur so viel behaupten, daß das Zeitmittel der Entropie im Laufe der Zeit einem gewissen, relativ sehr hohen Durchschnittswert zustrebt. Letzterer kann aber unter Umständen auch etwas kleiner sein als der Anfangswert, und zwar dann, wenn der Ausgangspunkt sehr nahe dem Normalzustand, innerhalb des Schwankungsbereiches liegt.

Analoge Bedenken bietet die meist übliche Formulierung: „Wärme kann nicht von selbst von niederer zu höherer Temperatur übergehen.“ Sie geht ja tatsächlich ganz regelmäßig vom kälteren zum wärmeren Körper und auch umgekehrt über, nämlich ungefähr in dem

1. Bei der Diskussion dieses Vortrages vertrat Prof. Planck die Anschauung, man könne auch die klassische idealisierte Thermodynamik in ihrer bisherigen Gestalt aufrechterhalten, aber dafür die ihr widerstreitenden mikroskopischen Molekularerscheinungen von ihrem Geltungsbereiche ausschließen. Das würde jedoch den Nachteil haben, daß man auf die Einheit der Naturerklärung verzichtet; auch wird ein solcher Vorgang dadurch erschwert, daß jene Erscheinungen vielfach ins Makroskopische übergreifen.

Maße, welches der mittleren Energieschwankung entspricht. Unter Umständen, allerdings sehr selten, wird sie sogar in beliebig großen Quantitäten zum wärmeren Körper übergehen.

Vom Standpunkt der Molekularstatistik ist ja die ganze Sonnenwärme möglicherweise nur als eine solche, innerhalb des Weltalls zufällig eingetretene Ansammlung von Wärme zu erklären.<sup>1)</sup> Jedenfalls rührt aber der für Irreversibilität wichtige Umstand, daß wir es in der Praxis fast immer mit sehr abnormalen Anfangszuständen zu tun haben, indirekt nur von der Sonnenwärme her.

Wie haltlos erscheint von diesem Standpunkt aus die Clausius'sche Behauptung: „Die Entropie des Weltalls strebt einem Maximum zu.“ Der Molekularstatistiker wird in derselben nur eine Äußerung menschlicher Kurzsichtigkeit und Kurzlebigkeit sehen. So glauben vielleicht auch die ersten Frühlingsblumen, daß das Klima des Weltalls immer wärmer wird, denn die umgekehrte Änderung im Herbst erleben sie niemals. In analoger Weise ist ja überhaupt die Möglichkeit organischen Lebens eben an eine solche Phase gebunden, welcher ein sehr abnormaler Anfangszustand vorangegangen war, welche also eine Dissipation der aufgespeicherten Energie ermöglicht.

§ 17. Unzweckmäßig erscheinen ebenfalls jene Fassungen des zweiten Hauptsatzes, welche auf dem Begriff von Kreisprozessen beruhen, denn erstens kommen da wieder dieselben Schwierigkeiten zum Vorschein wie dort, außerdem aber ist es fraglich, ob sich der Begriff der Kreisprozesse widerspruchsfrei formulieren läßt, wenn man dabei mit „mikroskopischer“ Genauigkeit zu Werke geht. Streng genommen, gibt es überhaupt keine Kreisprozesse, im mikroskopischen Sinne, ausgenommen bei exakt periodischen Systemen.

Die in Rede stehenden Formulierungen des zweiten Hauptsatzes ließen sich mit der Molekularstatistik wohl nur derart in Übereinstimmung bringen, daß man in dieselben Begriffe aufnimmt, welche der eigentlichen Thermodynamik fremd sind, wie die „mittlere Schwankung“, oder daß man sich auf ein ganz unbestimmtes, vages Wahrscheinlichkeitsgefühl beruft, was beides aus naheliegenden Gründen untunlich erscheint.

Dagegen ist es auch vom Standpunkt der Molekularstatistik exakt richtig (vgl. § 4), daß es kein „Perpetuum mobile zweiter Art“ geben kann, wenn man nämlich diesen Ausdruck dahin präzisiert, daß er „eine automatische, Wärme niedrigster Temperatur verbrauchende

1) Vgl. z. B. L. Boltzmann, Ann. d. Phys. **60**, 396, 1897. Eine andere Möglichkeit beruht bekanntlich auf den außerhalb des Rahmens dieser Studie fallenden Erscheinungen radioaktiver Transformationen.

Maschine, von fortdauernder, endlicher Arbeitsleistung“ bedeutet. Will man dies durch eine Formel ausdrücken, so ist vielleicht die Form:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{A}{t} = 0$$

am geeignetsten. Das Verhältnis der Arbeit, welche auf Kosten von Wärme niedriger Temperatur in einer gewissen Zeit „von selbst“ geleistet werden kann, zu jener Zeit konvergiert für lange Zeitdauer zur Null, oder kurz gesagt: Die Umgebungswärme einer Maschine kann keinen dauernden Arbeitseffekt von endlicher Größe liefern.

Eine solche Fassung genügt aber auch zur Ableitung der üblichen Anwendungen auf Physik und physikalische Chemie, in entsprechend eingeschränkter, vorsichtiger Formulierung und bei Hervorhebung des angenäherten, grob empirischen Charakters gewisser Voraussetzungen.

§ 18. Es ist von großem Interesse, diese ursprüngliche und nach Plancks Ausdrucksweise am meisten anthropomorphe Fassung des zweiten Hauptsatzes noch etwas näher zu analysieren, in welcher man die Natur vom Standpunkt der Nützlichkeit für den Menschen betrachtet und ein Naturgesetz in die Form einer praktischen Ingenieursregel gekleidet hat.

Wie ich schon an anderer Stelle (l. c. § 1) ausgeführt habe, ist die weitverbreitete Meinung, als ob man die molekularen Schwankungen ohne weiteres zur Konstruktion eines einfachen Perpetuum mobile benutzen könnte, durchaus unrichtig.

Das ist ja von vornherein klar, da ja auch die Molekularstatistik lehrt, daß das durchschnittliche Verhalten molekularer Systeme in langen Zeiträumen dem üblichen Entropiesatz entspricht. Aber interessant ist es, die Fehler aufzusuchen, die man bei der Erfindung derartiger angeblicher Perpetua mobilia zu begehen pflegt. Ein richtiger Physiker ist ja durch einen abstrakten Rechenbeweis niemals befriedigt, er muß sich die Tatsachen auch anschaulich machen können, das nennt er erst: „Verstehen.“

So mögen also ganz kurz nur zwei spezielle, aber typische Beispiele besprochen werden. Denken wir erstens an eines jener Gummiteilchen, welche trotz ihrer Schwere durch die Brownsche Bewegung über dem Gefäßboden schwebend erhalten werden. Verbinden wir dasselbe mit einer vertikalen, sägeartig ausgeschnittenen Zahnstange, oder besser einer Schiene, in welcher eine zickzackförmige Nut ausgeschnitten ist, und lassen wir in letztere in bestimmter Höhe einen Zapfen eingreifen, den eine elastische Feder nach der einen Seite drückt, so daß das Teilchen im normalen Zustand sich infolge Einschnappens dieser Stellvorrichtung nur von unten nach oben, aber nicht in umgekehrter Richtung bewegen kann.



Man könnte glauben, das sei eine Art Perpetuum mobile, denn infolge der Brownschen Molekularbewegung muß das Teilchen manchmal um die Höhe eines Zackens in die Höhe steigen, dann aber schnappt die Stellvorrichtung ein, und so wird die Sache in ungefähr gleichen Intervallen regelmäßig weitergehen: es wird in regelmäßiger Weise Arbeit gegen die Schwerkraft geleistet werden.

Der Fehler liegt nun in diesem Falle darin, daß wir auf die Schwankungen vergessen haben, welche auch die Stellvorrichtung, als molekulares Gebilde, von selbst ausführen muß. Infolge derselben wird sie eben gar nicht in der gewünschten Weise funktionieren können. Allerdings wird das Teilchen manchmal ein Stück in die Höhe gehoben werden, aber dann wird es wieder einmal niedersinken, und dasselbe geschieht auch bei der einfachen Brownschen Bewegung ohne Stellvorrichtung.

Der ganze Unterschied der beiden Fälle beruht in einer geringfügigen Komplikation der Formel, welche die Häufigkeit einer bestimmten Höhenlage  $y$  angibt. Bei der gewöhnlichen Brownschen Bewegung eines im Schwerfeld befindlichen Teilchens lautet sie:

$$W(y)dy = Ae^{-\frac{N}{H\Theta}Py}dy,$$

und hier kommt statt dessen (gemäß (5)):

$$W(y)dy = Ae^{-\frac{N}{H\Theta}[Py + \varphi(y)]}dy,$$

wo  $\varphi(y)$  die der Lage  $y$  entsprechende potentielle Energie der Federkraft der Stellvorrichtung bedeutet, welche nebstbei bemerkt gering sein muß im Vergleich zur Schwerkraftarbeit  $Py$ . Mit mechanischen Automaten gelingt es also nicht, ein Perpetuum mobile zu konstruieren, und man überzeugt sich leicht, daß da auch elektrische Kontakte u. dgl. nichts nützen.

§ 19. Versuchen wir die Sache von einer anderen Seite anzugreifen. Denken wir uns zwei gleiche Körper  $A$  und  $B$ , einen jeden von der Wärmekapazität  $\gamma$ , welche ursprünglich in Kontakt stehen und in einem beliebigen Moment getrennt werden; dann wird wahrscheinlich zwischen denselben eine zufällige Temperaturdifferenz bestehen, und zwar im Mittel nach § 6 vom Betrage

$$\sqrt{1\Theta} = \frac{2H\Theta^2}{N\gamma}.$$

aber wenn man Zeit hat und einen geeigneten Moment abwartet, kann man auch beliebig große Temperaturunterschiede  $1\Theta$  erzielen. Also nehmen wir drei Körper  $ABC$ , ursprünglich gleicher Temperatur; verbinden wir  $A$  und  $B$  und warten, bis  $B$  um  $1\Theta$  wärmer wird als  $A$  und  $C$ , und verbinden dann  $B$  mit  $C$ ; warten, bis  $B$  kälter wird

als  $A$ , verbinden  $B$  mit  $A$ , warten wieder, bis  $B$  wärmer wird als  $C$ , und verbinden  $B$  mit  $C$  usw.

Wenn wir so systematisch zuwege gehen, können wir in regelmäßiger Weise, ohne Arbeit zu leisten, beliebige Wärmemengen vom kälteren Körper  $A$  zum wärmeren  $B$  hinüberschaffen und diese auf der anderen Seite nutzbar verwerten.

Nun aber verbessern wir diese Vorrichtung noch durch Anbringung einer automatischen Umsteuerung der Bewegung des Mittelkörpers  $B$ , so daß er von oben ( $C$ ) nach unten ( $A$ ) sinkt, wenn das in ihm angebrachte Thermometer unter einen gewissen Punkt fällt, sich von unten nach oben erhebt, wenn es über einen gewissen Teilstrich steigt. Dann haben wir ja den gewünschten Automaten. Allerdings geht ein gewisser Arbeitsbetrag bei der mechanischen Auslösung nutzlos verloren, aber man kann ihn relativ klein machen im Verhältnis zur gewonnenen Wärmemenge. Ist das nicht ein Perpetuum mobile? Wo liegt da der Fehler?

Abermals darin, daß die mechanische Auslösevorrichtung ihre automatischen Schwankungen ausführen muß, und zwar — das ist hier das Wesentliche — sind die mechanischen Schwankungen nicht mit den thermischen koordiniert. Dadurch ist aber die Selbsttätigkeit der Vorrichtung unmöglich gemacht.

§ 20. Soweit unsere jetzigen Kenntnisse reichen, gibt es also trotz molekularer Schwankungen kein automatisches, dauernd wirkendes Perpetuum mobile, aber wohl könnte eine solche Vorrichtung regelmäßig funktionieren, falls sie durch intelligente Wesen in passender Weise betätigt würde. Im letzten Beispiele wurde das bereits angedeutet, und analoge Effekte könnte man im Beispiele des § 18 erzielen, wenn man z. B. ein jedesmal, wenn das Teilchen zufälligerweise in die Höhe steigt, einen für dasselbe undurchdringlichen, aber schwerelosen Gefäßboden nachschiebt. In einem solchen Falle läßt sich die ganze Sache nicht als ein durch bestimmte, mit der Zeit unveränderliche Gleichungen gegebenes mechanisches System auffassen, und die Ausführungen der statistischen Mechanik, samt dem Beweis des (eingeschränkten) Entropiegesetzes, verlieren ihre Anwendbarkeit.

Ein Perpetuum mobile ist also möglich, falls man nach der üblichen Methode der Physik den experimentierenden Menschen als eine Art „Deus ex machina“ auffaßt, welcher von dem momentanen Zustand der Natur fortwährend genau unterrichtet ist und die makroskopischen Naturvorgänge in beliebigen Momenten ohne Arbeitsleistung in Gang setzen oder unterbrechen kann. Er brauchte somit durchaus nicht wie ein Maxwell'scher Dämon die Fähigkeit zu besitzen, einzelne Moleküle abzufangen, würde sich aber doch schon in obigen Punkten durchaus von wirklichen Lebewesen unterscheiden. Denn die

Hervorbringung irgendeines physikalischen Effekts durch Betätigung des sensorischen wie auch des motorischen Nervensystems derselben ist immer mit einer Energieentwertung verbunden, abgesehen davon, daß ihre ganze Existenz an fortwährende Dissipation derselben gebunden ist.

Ob also bei Berücksichtigung dieser Umstände wirkliche Lebewesen dauernd, oder wenigstens in regelmäßiger Weise, Arbeit auf Kosten der Wärme niederster Temperatur erzeugen könnten, erscheint wohl recht zweifelhaft, wiewohl unsere Unkenntnis der Lebensvorgänge eine definitive Antwort ausschließt.

§ 21. Die zuletzt berührten Fragen führen schon über den Rahmen der eigentlichen Physik hinaus. Wenn man aber zum Schluß nochmals den rein physikalischen Grundgedanken erwägt, auf welchen sich die ganze Behandlung unseres Themas stützte, so drängt sich ein sehr wichtiges Bedenken auf.

Hat die statistische Mechanik, auf welcher die ganze Argumentation aufgebaut war, heute überhaupt noch eine wirkliche Existenzberechtigung? Sollte sie nicht vielmehr, so wie die ganze Mechanik, durch eine statistische Elektrodynamik oder Elektronik ersetzt werden? Welche Gestalt würden dann die obigen theoretischen Überlegungen annehmen?

Vielfach ist ja die Methode üblich, daß man noch vom alten „vorelektronischen“ Standpunkt aus die elektrischen Erscheinungen, samt der Strahlung, einfach unter die Gesetze der statistischen Mechanik einzwängt. Zweifellos führt dies teilweise zu ganz richtigen Folgerungen, aber in der Natur der Sache ist das Verfahren wohl nicht begründet, nachdem die Mechanik sich heute in Elektrodynamik aufgelöst hat. Die formale Analogie gewisser Entwicklungen der modernen Elektrodynamik mit dem Hamiltonschen Prinzip ist doch kaum ein genügender Beweisgrund. Denn gegen die ergodische oder quasi-ergodische Hypothese, welche in der statistischen Mechanik mit unterläuft und daselbst berechtigt zu sein scheint, erheben sich auf dem Gebiet der Elektrodynamik die ernstesten Bedenken<sup>1)</sup> — ganz abgesehen von den experimentell konstatierten Widersprüchen in der Strahlungstheorie.

Persönlich bin ich also gewiß der Ansicht, daß der Standpunkt der statistischen Mechanik im gewissen Sinne veraltet ist, und daß

1) So scheinen die freie Ausstrahlung elektromagnetischer Wellen in den unendlichen Raum, das Auftreten retardierter Potentiale, und ebenso auch die empirisch festgestellten Erscheinungen der radioaktiven Transformationen Beispiele einseitiger Vorgänge zu sein, welche vom reversiblen Verhalten mechanisch-ergodischer Systeme ganz abweichen.

hierin die Wurzel der Schwierigkeiten liegen dürften, welche uns beim Planckschen Strahlungsgesetz entgegentreten. Einstweilen ist aber, trotz aller bisherigen Bemühungen, statistische Elektronik ein leeres Zukunftsprogramm.

Es steht bekanntlich noch der heute am meisten begangene, provisorische, zwischen bloßer Theorie und zwischen Praxis geschickt herumlavierende Mittelweg offen, indem man die Quantentheorie auf die statistische Mechanik künstlich aufpfropft — ein Verfahren, welches ja allerdings in gewissen Teilen der Physik bereits so wunderschöne Resultate gezeitigt hat. Gewiß wird man das heute in Rede stehende Problem von diesem Standpunkt aus noch allseitig diskutieren müssen, und es dürften sich vielleicht noch weitere Divergenzpunkte gegenüber der Thermodynamik ergeben; doch angesichts der verschiedenen, sich hier noch eröffnenden hypothetischen Möglichkeiten, und der heute noch bestehenden Unsicherheit betreffs der Formulierung der Grundlagen der Quantentheorie schien es mir passender, in diesem Vortrage auf dem Boden der klassischen statistischen Mechanik zu bleiben.

Es ist das eine wohl nicht überflüssige Vorarbeit, und wir sehen wohl, was für einen Fortschritt sie im Vergleich zur phänomenologischen Thermodynamik bildet.





# PROBLEME DER FREIEN WEGLÄNGE

VON

A. SOMMERFELD



Bevor ich zu meinem eigentlichen Thema, dem Begriffe der freien Weglänge komme, möchte ich in einem ersten Abschnitt ein Problem besprechen, das schon in dem Vortrage des Herrn Planck berührt ist, auf dessen Wichtigkeit Herr Nernst wiederholt hingewiesen hat und das neuerdings von verschiedenen Seiten in Angriff genommen ist: die Anwendung der Quantentheorie auf die idealen einatomigen Gase, ihre Zustandsgleichung und spezifische Wärme. Wenn ich hierüber auch keine definitiven und befriedigenden Resultate mitzuteilen habe, so meine ich doch, daß der einzuschlagende Weg einiges Interesse hat. Ich schließe mich dabei aufs engste an eine noch nicht abgeschlossene Untersuchung meines Mitarbeiters W. Lenz an, der mich auch bei der Ausarbeitung des zweiten Abschnittes freundlichst unterstützt hat. Die im ersten Abschnitt mitzuteilenden Resultate sind also, soweit sie sich als brauchbar erweisen werden, nicht mein Eigentum, sondern das von Herrn Lenz.]

Der Gegenstand des ersten Abschnittes ist im Druck etwas ausführlicher dargestellt wie im Vortrage. Dagegen habe ich einen dritten Abschnitt des Vortrages, der die erfahrungsmäßige Veränderlichkeit der freien Weglänge (insbesondere auch bei Kathodenstrahlen) behandelte, im Druck fortgelassen, da er nichts eigentlich Neues brachte.

## I. Abschnitt.

### Behandlung der einatomigen Gase nach der Quantentheorie.

#### 1. Allgemeine Annahmen und Bezeichnungen.

Die Methode der Eigenschwingungen, von Rayleigh ersonnen und von Jeans ursprünglich als Argument gegen die neuere Entwicklung der Strahlungstheorie benutzt, wurde von Debye mit bestem Erfolge in den Dienst der Quantentheorie gestellt, zunächst bei dem Strahlungsproblem, sodann bei dem Problem der spezifischen Wärme fester Körper. Wir wenden dieselbe Methode auf das Problem der spezifischen Wärme der Gase, und zwar der einatomigen Gase, an.

Das Gas denken wir uns in einen würfelförmigen Hohlraum mit festen Wänden eingeschlossen. Es sei

$V$  das Volumen unseres Hohlraums,  $l$  seine Kante, so daß  $V = l^3$ ,  $N$  die Anzahl der Atome unseres Gases, also



$3N$  die Anzahl seiner Freiheitsgrade, zugleich die Anzahl der freien Schwingungen (Eigenschwingungen) dieses mechanischen Systems,  $\lambda$  die „Wellenlänge“ der einzelnen Eigenschwingung, d. i. eine Größe, die mit der Eigenschwingungszahl  $\nu$  und der Schallgeschwindigkeit  $c$  ebenso zusammenhängt ( $\lambda\nu = c$ ) wie bei ebenen akustischen Wellen, deren geometrische Bedeutung bei unseren Eigenschwingungen aber keine so unmittelbare ist, wie bei ebenen Wellen,

$\mathfrak{N}$  die Anzahl der Eigenschwingungen, deren Wellenlänge oberhalb  $\lambda$  liegt,

$d\mathfrak{N}$  die Anzahl derjenigen Eigenschwingungen, deren Wellenlänge in den Bereich  $\lambda$  bis  $\lambda + d\lambda$  fällt.

Wir behandeln das Gas extrapolatorisch als Kontinuum, berechnen also die Eigenschwingungen nach den Gesetzen der Akustik. Jeder mögliche Eigenschwingungszustand ist dann gegeben durch die Unterteilungszahlen  $a, b, c$  der drei Kanten des Würfels durch die Knotenebenen des Schwingungszustandes; die Grundschwingung hat die Wellenlänge  $2l$ , und der Schwingungszustand  $abc$  die Wellenlänge

$$(1) \quad \lambda = \frac{2l}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}}.$$

Man stellt sich nun in üblicher Weise das Raummuster der Zahlen  $a, b, c$  vor und beschreibt in diesem die Kugel vom Radius  $\frac{2l}{\lambda}$ . Alle Punkte innerhalb des positiven Oktanten dieser Kugel gehören zu Eigenschwingungen, deren Wellenlängen größer als  $\lambda$  sind, und der Inhalt dieses Oktanten mißt direkt die gesuchte Zahl  $\mathfrak{N}$ , so daß

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{N} = \frac{4\pi}{3} \frac{l^3}{\lambda^3} = \frac{4\pi}{3} \frac{V}{\lambda^3}, \\ d\mathfrak{N} = -\frac{4\pi}{\lambda^4} V d\lambda, \quad 3N = \frac{4\pi}{3} \frac{V}{\lambda_0^3}, \end{array} \right.$$

wo also  $\lambda_0$  die Grenze unseres akustischen Spektrums ist und so bestimmt wird, daß die zugehörige Maximalzahl von  $\mathfrak{N}$  gleich ist der Anzahl der Freiheitsgrade  $3N$ .

Alles dies ist genau nachgebildet der Debyeschen Theorie des Wärmehaltes der festen Körper; auch die Abzählung der Freiheitsgrade ist genau so gemacht wie die des festen Körpers, d. h. die einzelne Koordinate jedes Gasmoleküls wird als voller Freiheitsgrad gerechnet, trotzdem im einen Fall (beim festen Körper) die Koordinate sowohl in die potentielle wie in die kinetische Energie eingeht, im anderen Falle (beim idealen Gase) nur in die kinetische. Es ist dies unumgänglich; denn wir können uns den festen Körper als Grenzfall eines van der Waalsschen Gases bei sehr starken Kohäsionskräften, das ideale Gas als Grenzfall bei verschwindenden Kohäsionskräften

denken. Ein Sprung in der Anzahl der Freiheitsgrade kann bei diesem kontinuierlichen Grenzübergange vom einatomigen Gase zum einatomigen festen Körper nicht vorkommen. Es sei schon hier bemerkt, daß wir trotz dieser gleichen Behandlung die spezifische Wärme des Gases bei hohen Temperaturen halb so groß finden werden wie beim festen Körper.

Nur in einem Punkte mußten wir von Debye abweichen, in der Bevorzugung der Wellenlänge  $\lambda$  vor der Schwingungszahl  $\nu$  der Eigenschwingung. Da  $\lambda \nu = c =$  Schallgeschwindigkeit, und da beim festen Körper  $c$  als eine durch die elastischen Eigenschaften bestimmte von der Temperatur annähernd unabhängige Konstante angesehen werden kann, ist es beim festen Körper ziemlich gleichgültig, ob wir  $\nu$  oder  $\lambda$  benutzen. Insofern als  $c$  von  $\lambda$  abhängt (Dispersion bei sehr kurzen Wellen), wäre auch beim festen Körper  $\lambda$  als unabhängige Variable vorzuziehen, wie Born und v. Karman begründen. Beim Gase aber, wo  $c$  Funktion der Temperatur ist, also erst nach Auffindung der Energieverteilung angegeben werden kann, kommt für den ursprünglichen Ansatz des Problems ausschließlich  $\lambda$  in Betracht.  $\lambda$  und  $\mathfrak{N}$  sind rein geometrisch mit den Abmessungen des Hohlraumes (Gl. (1) und (2')) verknüpft, während  $\nu$  aus  $\lambda$  erst durch Vermittelung von  $c$  folgt.

Die Möglichkeit der Fortpflanzung des Schalles im idealen Gase beruht auf dem Bewegungszustande desselben, seiner kinetischen Energie, diejenige im idealen festen Körper auf den Kräften des Atom-  
aufbaues, oder der potentiellen Energie. Eine beide Grenzfälle umfassende Formel für die Schallgeschwindigkeit wäre

$$(3) \quad c^2 = c_0^2 + \frac{\alpha}{2} \bar{c}^2 = c_0^2 + \frac{\alpha U}{Nm},$$

wo  $c_0$  den von den Lagenkräften herrührenden Teil von  $c$ ,  $\bar{c}^2$  das mittlere Geschwindigkeitsquadrat für die Translation der Gasmoleküle,  $U$  die ganze kinetische Energie,  $\frac{U}{N}$  also die kinetische Energie eines Atoms bedeutet;  $\alpha$  ist eine reine Zahl. Nehmen wir  $\alpha$  klein, so haben wir den festen Körper mit „potentieller“ Schallgeschwindigkeit  $c = c_0$ , nehmen wir  $c_0$  klein und

$$\alpha = \frac{10}{9} = \frac{2}{3} \frac{c_p}{c_v},$$

so haben wir das Gas mit lediglich „kinetischer“ Schallgeschwindigkeit, und zwar mit demjenigen (adiabatischen) Werte, der aus der Hydrodynamik und Thermodynamik für einatomige Gase bekannt ist. So wie man nach Debye beim festen Körper in erster Näherung von der Dispersion, d. h. von der Abhängigkeit der Schallgeschwindig-

keit von  $\lambda$  absehen kann, so werden wir auch beim Gas von der Dispersion (und Absorption!) absehen und zunächst so rechnen, als ob der für lange akustische Wellen gültige Wert der Schallgeschwindigkeit im ganzen Spektrum der Eigenschwingungen richtig wäre. Die großen Bedenken, die gegen diese Extrapolation geltend gemacht werden können, wollen wir vorläufig zurückstellen.

## 2. Energie und Entropie des Gases.

Wir beginnen mit der Grundformel der Planckschen Statistik der Energieelemente:

$$W = \frac{(N+P)!}{N! P!} \quad \text{oder} \quad \log W = (N+P) \log (N+P) - N \log N - P \log P.$$

Hier bedeutet  $P$  die Anzahl der verfügbaren Energieelemente,  $N+1$  die Anzahl der Resonatoren, welche auf die Energieelemente verteilt werden sollen.  $W$  ist die Anzahl der verschiedenen Verteilungen, wobei als verschieden je zwei Verteilungen gelten, welche unsere  $N+1$  Resonatoren in verschiedener Weise mit Energieelementen ausstatten. Den  $N+1$  Resonatoren entsprechen in unserem Falle die  $d\mathfrak{N}$  Eigenschwingungen des Gases, die auf den Wellenlängenbereich  $d\lambda$  kommen; den  $P$  Energieelementen entspricht bei uns diejenige Energie, die bei einer bestimmten spektralen Verteilung der Gesamtenergie auf den Spektralbereich  $d\lambda$  kommt, ihrerseits geteilt durch  $h\nu$ . Bezeichnen wir noch als „Verteilungsfunktion“  $f$  die Anzahl Energieelemente, welche bei einer solchen spektralen Verteilung auf den einzelnen Freiheitsgrad, d. h. auf die einzelne Eigenschwingung kommen, so ist  $P = f d\mathfrak{N}$  die für den Wellenlängenbereich  $d\lambda$  verfügbare Zahl der Energieelemente. Mit  $N+1 = d\mathfrak{N}$ ,  $P = f d\mathfrak{N}$  erhalten wir

$$\log W = \{(f+1) \log (f+1) - f \log f\} d\mathfrak{N}.$$

Nach Boltzmanns statistischer Entropiedefinition ist dies bis auf den Faktor  $k$  der Beitrag des Wellenlängenbereiches  $d\lambda$  zur Entropie; die Entropie des ganzen Spektrums wird daher:

$$(4) \quad S = k \int_{\mathfrak{N}=0}^{\mathfrak{N}=3N} \{(f+1) \log (f+1) - f \log f\} d\mathfrak{N}.$$

Den Grenzen  $\mathfrak{N}=0$  und  $\mathfrak{N}=3N$  entsprechen als Grenzen des Spektrums, in  $\lambda$  gemessen,  $\lambda=2l$  und  $\lambda=\lambda_0$ .  $\lambda=2l$  war nämlich die Wellenlänge der Grundschwingung, oberhalb deren es keine weiteren Eigenschwingungen gibt, unter  $l$  wie oben die Kantenlänge des Kastens verstanden. Wir werden indessen diese Grenze ohne Fehler durch  $\infty$  ersetzen dürfen.  $\lambda=\lambda_0$  ist die in (2) eingeführte kleinste Wellen-

länge. Als zugehöriger Wert der Energie des ganzen Spektrums bei derselben Verteilung  $f$  ergibt sich, wenn wir die Größe des Energieelementes  $h\nu = \frac{hc}{\lambda}$  schreiben und Gl. (3) (mit  $c_0 = 0$  für unser Gas) berücksichtigen:

$$(4a) \quad U = h \int_{\lambda=\infty}^{\lambda=\lambda_0} f \frac{c}{\lambda} d\mathfrak{N} = \frac{Nm}{\alpha} c^2.$$

Nach der Verabredung vom Schluß der vorigen Nr. ( $c$  unabhängig von  $\lambda$ ) können wir  $c$  vor das Integralzeichen ziehen und einmal fort-heben. So erhalten wir als dritte Grundgleichung:

$$(4b) \quad c = \frac{\alpha h}{Nm} \int_{\lambda=\infty}^{\lambda=\lambda_0} f \frac{1}{\lambda} d\mathfrak{N}.$$

Wie nochmals hervorgehoben sei, gilt die letzte Gleichung eigentlich nur im langwelligen akustischen Teil des Spektrums und wird auf kurze Wellen extrapoliert.

### 3. Ermittlung der wahrscheinlichsten Verteilung.

Die in der Gl. (4) vorkommende, noch ganz willkürlich gedachte Verteilungsfunktion  $f$  ist jetzt nach dem Vorgange von Debye<sup>1)</sup> zu bestimmen aus der Bedingung maximaler Entropie bei gegebener Energie. Wir verlangen also  $\delta S = 0$  immer dann, wenn  $\delta U = 0$ , also  $\delta S$  proportional  $\delta U$ . Der Proportionalitätsfaktor ist dabei nichts anderes als  $\frac{1}{T}$  nach der Definition der absoluten Temperatur  $T$ . Mithin

$$(5) \quad \delta S - \frac{1}{T} \delta U = 0.$$

Nach (4) ist, da wir nur die Verteilung  $f$ , nicht etwa die geometrischen Größen  $\lambda$ ,  $\lambda_0$ ,  $\mathfrak{N}$  zu variieren haben

$$(5a) \quad \delta S = k \int_{\lambda}^{\lambda_0} \log \frac{f+1}{f} \delta f d\mathfrak{N}.$$

Berechnen wir andererseits  $\delta U$  nach der Integraldarstellung (4a), so ergeben sich kleine Komplikationen wegen des Produktes  $\delta(f/c)$ ; wir vermeiden sie, wenn wir von Gl. (4b) ausgehen, und bilden

$$\delta c = \frac{\alpha h}{Nm} \int_{\lambda}^{\lambda_0} \frac{1}{\lambda} \delta f d\mathfrak{N}$$

1) Ann. d. Phys. 33 S. 1427, 1910.

also nach (4a)

$$(5b) \quad \delta U = \frac{Nm}{\alpha} 2c \delta c = 2hc \int_{\infty}^{\lambda_0} \frac{1}{\lambda} \delta f d\mathfrak{N}.$$

Aus (5), (5a) und (5b) folgt nunmehr

$$\int_{\infty}^{\lambda_0} \left( k \log \frac{f + \frac{1}{f}}{f} - \frac{2hc}{\lambda T} \right) \delta f d\mathfrak{N} = 0.$$

Die Verteilungsfunktion  $f$  ist daher gegeben durch die thermodynamische Forderung

$$(6) \quad \log \left( 1 + \frac{1}{f} \right) = \frac{2hc}{\lambda k T}, \quad f = \frac{1}{\frac{2hc}{\lambda k T} - 1}.$$

Diese Gleichung bestimmt aber  $f$  nicht explizite, da auf der rechten Seite  $c$  selbst erst durch  $f$  bestimmt ist; wir haben es vielmehr mit einer ziemlich verwickelten Integralgleichung zu tun.

Eine möglichst bequeme Form erhält diese Integralbeziehung, wenn wir von Gl. (4b) ausgehend daselbst  $d\mathfrak{N}$  aus (2) und  $f$  aus (6) eintragen, als Integrationsvariable bzw. Integrationsgrenze benutzen

$$(7) \quad y = \frac{2ch}{kT\lambda}, \quad \varphi = \frac{2ch}{kT\lambda_0},$$

sowie die Abkürzung

$$(7a) \quad \Theta = \frac{18\alpha h^2}{mk\lambda_0^2}.$$

Es ist

$$\frac{1}{\lambda} d\mathfrak{N} = -4\pi V \frac{d\lambda}{\lambda^5} = 4\pi V \left( \frac{kT}{2ch} \right)^4 y^3 dy,$$

mithin

$$(7b) \quad c = 4\pi V \frac{\alpha h}{Nm} \left( \frac{kT}{2ch} \right)^4 \int_0^{\varphi} \frac{y^3 dy}{e^y - 1}.$$

Nach der Definition der Grenze  $\lambda_0$  des Spektrums in (2) ist aber auch

$$4\pi V = 9N\lambda_0^3,$$

daher der Faktor vor dem Integralzeichen in (7b)

$$\frac{9\alpha h}{m\lambda_0} \left( \frac{kT\lambda_0}{2ch} \right)^4 = c \frac{\Theta}{T} \varphi^{-5};$$

also können wir statt (7b) schreiben:

$$(8) \quad \varphi^5 = \frac{\Theta}{T} \int_0^{\varphi} \frac{y^3 dy}{e^y - 1}.$$

Hiernach ist  $\varphi$  (also auch  $c$  und  $f$ ) als Funktion von  $\frac{T}{\Theta}$  bestimmt.  $\Theta$  spielt dabei die Rolle einer Vergleichstemperatur.



#### 4. Energie und Druck, Zusammenhang mit der Kinetik.

Indem wir die nähere Diskussion der Funktion  $\varphi$  in (8) verschieben, drücken wir zunächst Energie und Entropie durch  $\varphi$  aus. Nach (7) ist

$$c = \frac{k T \lambda_0}{2h} \varphi$$

und nach (4a) und (7a)

$$(9) \quad U = \frac{Nm}{\alpha} \left( \frac{k T \lambda_0}{2h} \right)^2 \varphi^2 = \frac{9}{2} NkT \frac{T}{\Theta} \varphi^2.$$

Für  $S$  schreiben wir wegen (2)

$$S = 9Nk\lambda_0^3 \int_{\lambda_0}^{\infty} \frac{d\lambda}{\lambda^4} \{ (f+1) \log(f+1) - f \log f \}.$$

Nun ist nach (7)

$$\frac{\lambda_0}{\lambda} = \frac{y}{\varphi} \quad \text{und} \quad \lambda_0^3 \frac{d\lambda}{\lambda^4} = -\frac{y^2 dy}{\varphi^3}.$$

Ferner wegen (6)

$$\begin{aligned} (f+1) \log(f+1) - f \log f &= f \log \left( 1 + \frac{1}{f} \right) + \log(f+1) \\ &= \frac{y}{e^y - 1} - \log(1 - e^{-y}). \end{aligned}$$

Also

$$(10) \quad S = \frac{9Nk}{\varphi^3} \int_0^{\varphi} y^2 dy \left\{ \frac{y}{e^y - 1} - \log(1 - e^{-y}) \right\}.$$

Der erste Teil des Integrals ist nach (8)

$$\int_0^{\varphi} \frac{y^2 dy}{e^y - 1} = \frac{T}{\Theta} \varphi^5;$$

für den zweiten Teil folgt mittels partieller Integration:

$$\begin{aligned} \int_0^{\varphi} y^2 dy \log(1 - e^{-y}) &= \frac{\varphi^3}{3} \log(1 - e^{-\varphi}) - \frac{1}{3} \int_0^{\varphi} \frac{y^3 dy}{e^y - 1} \\ &= \frac{\varphi^3}{3} \left\{ \log(1 - e^{-\varphi}) - \frac{T}{\Theta} \varphi^2 \right\}. \end{aligned}$$

Mithin kann man (10) auch ohne Integralzeichen so schreiben:

$$(11) \quad S = 3Nk \left\{ 4 \frac{T}{\Theta} \varphi^2 - \log(1 - e^{-\varphi}) \right\},$$

wobei aber natürlich in dem Zusammenhang zwischen  $\varphi$  und  $T$ , Gl. (8), ein latentes Integralzeichen enthalten ist.

Da durch (8)  $\frac{T}{\Theta}$  als Funktion von  $\varphi$  definiert ist, können wir den allgemeinen Inhalt der Gl. (10) und (9) so ausdrücken:

$$(12) \quad \begin{cases} S = F_1(\varphi), & \frac{U}{\Theta} = F_2(\varphi), \text{ mithin} \\ S = F_3\left(\frac{U}{\Theta}\right). \end{cases}$$

Nach (7a) und (2) ist aber  $\Theta$  proportional  $\lambda_0^{-2}$ , proportional  $V^{-\frac{2}{3}}$ . Wir können daher, unter Benutzung eines neuen Funktionszeichens  $f$ , auch schreiben:

$$(13) \quad S = f(UV^{\frac{2}{3}}).$$

Nun ist bekanntlich thermodynamisch:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_\varphi = f' \cdot V^{\frac{2}{3}} \\ \frac{p}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_u = f' \cdot U \cdot \frac{2}{3} V^{-\frac{1}{3}}. \end{aligned}$$

Also folgt durch Division für den Gasdruck

$$(14) \quad p = \frac{2}{3} \frac{U}{V}.$$

Wir finden somit aus der Methode der Eigenschwingungen den charakteristischen Zusammenhang zwischen Druck und Energiedichte wieder, der in der kinetischen Gastheorie fundamental ist und dort in den Beziehungen geschrieben wird:

$$p = \frac{1}{3} n m c^2, \quad \frac{U}{V} = \frac{1}{2} n m c^2$$

( $n$  = Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit,  $c^2$  = mittleres Geschwindigkeitsquadrat). Wir können daher als erstes Resultat aussprechen: *Die Methode der Eigenschwingungen ist mit der kinetischen Methode äquivalent. Sie liefert nämlich dieselbe Beziehung zwischen Druck und Energie, die aus der kinetischen Auffassung dieser Größen (Druck = transportierte Bewegungsgröße, Energie = kinetische Energie) folgt.*

## 5. Näherungen für hohe Temperaturen.

Als hohe Temperatur bezeichnen wir den Fall, wo  $T \gg \Theta$ . Da  $\Theta$  nach (7a) von  $\lambda_0$ , also von  $V$  abhängt, so fällt diese Definition je nach der Dichte des Gases verschieden aus, so zwar, daß für sehr geringe Dichten auch noch die kleinsten Temperaturen als hohe Temperaturen zu gelten haben.

Im Falle  $T \gg \Theta$  ist die rechte Seite von (8) klein, also auch  $\varphi$

klein. Entwickeln wir daher unter dem Integralzeichen in (8) nach Potenzen von  $y$ , so wird

$$\int_0^{\varphi} \frac{y^3 dy}{e^y - 1} = \int_0^{\varphi} y^2 \left(1 - \frac{y}{2}\right) dy = \frac{\varphi^3}{3} \left(1 - \frac{3}{8} \varphi\right)$$

Gl. (8) lautet daher

$$(15) \quad \varphi^2 = \frac{\Theta}{3T} \left(1 - \frac{3}{8} \varphi\right) = \frac{\Theta}{3T} \left(1 - \frac{1}{8} \sqrt[3]{\frac{3\Theta}{T}}\right).$$

Setzt man dies in den Energieausdruck (9) ein, so ergibt sich

$$(16) \quad U = \frac{3}{2} NkT \left(1 - \frac{1}{8} \sqrt[3]{\frac{3\Theta}{T}}\right).$$

Gl. (14) liefert daraufhin die Zustandsgleichung in der Form:

$$(17) \quad pV = NkT \left(1 - \frac{1}{8} \sqrt[3]{\frac{3\Theta}{T}}\right).$$

Sehen wir zunächst von dem Korrektionsgliede ab, auf das wir später zu sprechen kommen, so haben wir also die gewöhnliche Zustandsgleichung der idealen Gase.

Durch Differentiation von (16) nach  $T$  (bei festgehaltenem  $V$  bzw.  $\Theta$ ) ergibt sich ferner

$$(18) \quad c_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} Nk \left(1 - \frac{1}{16} \sqrt[3]{\frac{3\Theta}{T}}\right).$$

Verstehen wir unter  $N$  die „Avogadro'sche Zahl“, d. h. haben wir in unser Volumen  $V$  gerade ein Mol des Gases gebracht, so ist  $c_v$  direkt die *Molwärme*. Da unter dieser Verabredung  $Nk = R =$  Gas-konstante, hat man in erster Näherung

$$c_v = \frac{3}{2} R.$$

Wir sprechen daher als zweites und Hauptresultat unserer Untersuchung dieses aus: *Die Methode der Eigenschwingungen liefert automatisch, gewissermaßen ohne unser Zutun, den richtigen Wert  $\frac{3}{2} R$  für die spezifische Wärme, so wie sie beim festen Körper den Dulong-Petitschen Wert  $3R$  liefert.* Der Unterschied zwischen Gas und festem Körper besteht dabei lediglich in dem Ansatz für die Schallgeschwindigkeit, wie oben bei Gl. (3) besprochen wurde, während die einzelne Eigenschwingung in beiden Fällen gleichmäßig als voller Freiheitsgrad gerechnet wurde. Verfolgt man den Ursprung des Faktors  $\frac{1}{2}$  in der spezifischen Wärme rückwärts, so sieht man in der Tat, daß er aus der Annahme  $c$  proportional  $U^{\frac{1}{2}}$  (also auch, bei hohen Temperaturen, proportional  $T^{\frac{1}{2}}$ ) entspringt. Z. B. haben wir bereits in der Verteilungsfunktion  $f$ , Gl. (6),  $\frac{k}{2}$  stehen, wo beim festen Körper

statt dessen  $k$  stehen würde, und dieser Unterschied kommt daher, daß in Gl. (5b)  $U$  proportional zu  $c^2$  und  $\partial U$  proportional zu  $2c\delta c$  war.

Natürlich stimmt nun auch der Ausdruck für die Entropie bei hohen Temperaturen mit dem der klassischen Thermodynamik überein. Aus (11) und (15) folgt nämlich bis auf Größen, die für  $T = \infty$  verschwinden

$$S = 3Nk \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{2} \log \frac{\Theta}{3T} \right\}.$$

Setzt man hier  $Nk$  wieder gleich  $R$ , bezieht also die Entropie auf das Mol und drückt  $\Theta$  nach (7a) und (2) durch  $V$  aus, so wird

$$(19) \quad S = \frac{3}{2} R \log T + R \log V + S_0,$$

in Übereinstimmung mit der gewöhnlichen Thermodynamik, wobei nur die Entropiekonstante  $S_0$  hier einen bestimmten Wert erhält, nämlich

$$S_0 = 4R - \frac{3}{2} R \log \frac{6 \alpha h^3}{mk} \left( \frac{9N}{4\pi} \right)^{\frac{2}{3}}$$

oder bequemer geschrieben

$$(19a) \quad S_0 = R \log \left[ \frac{4\pi e^4}{9 \cdot (6\alpha)^{\frac{2}{3}}} \frac{m^{\frac{3}{2}} h^{\frac{2}{3}}}{N h^3} \right].$$

Es ist, wie man weiß, für die Quantentheorie charakteristisch, daß sie die Entropie auch hinsichtlich ihrer additiven Konstanten festlegt.

## 6. Näherungen für tiefe Temperaturen.

Als tiefe Temperatur definieren wir den Fall  $T \ll \Theta$ . Da  $\Theta$ , wie bemerkt, von  $V$  abhängt und mit zunehmender Dichte des Gases wächst, können wir diesen Fall außer durch Verkleinerung der Temperatur auch durch Vergrößerung der Dichte realisieren.

In Gl. (8) wird für  $T \ll \Theta$  die rechte Seite groß, also ist auch  $\varphi$  groß und das Integral in (8) angenähert

$$\int_0^\infty \frac{y^3 dy}{e^y - 1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Man hat also

$$(20) \quad \varphi = \left( a \frac{\Theta}{T} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad a = \frac{\pi^4}{15}$$

und nach (9)

$$(20a) \quad U = \frac{3}{2} a^{\frac{2}{3}} Nk T \left( \frac{T}{\Theta} \right)^{\frac{3}{2}},$$

ähnlich nach (11), da das logarithmische Glied jetzt zu streichen ist:

$$(20b) \quad S = 12 a^{\frac{2}{3}} Nk \left( \frac{T}{\Theta} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Für Druck und Zustandsgleichung folgt aus (20a) und (14)

$$(20c) \quad pV = 3a^{\frac{2}{3}} NkT \left( \frac{T}{\Theta} \right)^{\frac{2}{3}}.$$

Auch beim Gase würde nach (20b) *die Entropie im absoluten Nullpunkte verschwinden* — entsprechend der neueren Formulierung des Nernstschen Wärmethorems —, falls man den absoluten Nullpunkt bei konstantem  $\Theta$  bzw.  $V$  erreichen kann, ohne daß Kondensation eintritt. Muß man aber, um Kondensation zu vermeiden,  $\Theta$  noch schneller abnehmen lassen wie  $T$ , so wird man aus dem Bereiche der tiefen Temperaturen heraustreten und sich dem absoluten Nullpunkte auf solchem Wege nähern, daß vielmehr die Formel für hohe Temperaturen Platz greift, Gl. (19), der zufolge sogar  $S = +\infty$  wird. (Wenn nämlich die Annäherung an  $T=0$  so stattfindet, daß  $\frac{T}{\Theta} = \infty$ , also auch  $TV^{\frac{2}{3}} = \infty$ , so folgt  $\log T + \frac{2}{3} \log V = +\infty$ , also auch nach Gl. (19)  $S = +\infty$ ). Man vergleiche hierzu die Bemerkungen von Hn. Planck in dem ersten dieser Vorträge über die Entropie der idealen Gase im absoluten Nullpunkte, mit denen also unsere Gl. (20b) nicht notwendig in Widerspruch steht.

Den Grund für das Auftreten der seltsamen gebrochenen Potenzen kann man im folgenden sehen: In der Strahlungstheorie gilt für die Energie eines Hohlraums vom Volumen  $V$ , wenn  $C$  die Lichtgeschwindigkeit und  $a$  die Abkürzung aus Gl. (20) ist:

$$U = 8\pi a V \frac{k^4 T^4}{c^3 h^3}.$$

Debye bemerkt, daß der Wärmehalt des festen Körpers sich bei tiefen Temperaturen fast genau so ausdrückt, wobei die Schallgeschwindigkeit  $c$  an die Stelle der Lichtgeschwindigkeit  $C$  tritt; genauer gesagt: man hat zu ersetzen

$$\frac{2}{C^3} \text{ durch } \frac{2}{c_{\text{transv}}^3} + \frac{1}{c_{\text{long}}^3} = \frac{1}{c_m^3}$$

unter  $c_m$  eine aus transversaler und longitudinaler Schallgeschwindigkeit berechnete mittlere Schallgeschwindigkeit verstanden. Es entsteht so für die Energie des festen Körpers bei tiefen Temperaturen:

$$U = 4\pi a V \frac{k^4 T^4}{c_m^3 h^3}.$$

Wir wollen nun zeigen, daß es genau derselbe Ausdruck ist, den wir in Gl. (20a) fanden, wobei nur  $\frac{k}{2}$  an Stelle von  $k$  tritt. Die eigentümliche Temperaturabhängigkeit in (20a) rührt dann daher, daß  $c$  beim Gase keine Konstante ist, sondern proportional der Energie



gesetzt wurde. Wir gehen also aus von der Energie des festen Körpers nachgebildeten Energiegleichung:

$$(21) \quad U = 4\pi a V \frac{\left(\frac{k}{2}\right)^4 T^4}{c^3 h^3}$$

und führen diese direkt in (20a) über. Zu dem Zwecke tragen wir nach (4a) und (2) ein

$$(21a) \quad c^3 = \left(\frac{\alpha}{Nm}\right)^{\frac{3}{2}} U^{\frac{3}{2}}, \quad 4\pi V = 9N\lambda_0^3$$

und finden successive

$$U^{\frac{5}{2}} = 9Na \left(\frac{Nm\lambda_0^3}{\alpha h^3}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{kT}{2}\right)^4,$$

$$U = (9a)^{\frac{2}{5}} \frac{NkT}{2} \left(\frac{mk\lambda_0^3 T}{2\alpha h^3}\right)^{\frac{2}{5}},$$

also wegen (7a) auch

$$(21b) \quad U = (9a)^{\frac{2}{5}} \frac{NkT}{2} \left(\frac{9T}{\Theta}\right)^{\frac{2}{5}} = \frac{9}{2} a^{\frac{2}{5}} NkT \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{\frac{2}{5}},$$

was mit (20a) identisch ist. Wir können sagen: auch hier ist es lediglich das besondere Verhalten der Schallgeschwindigkeit, welches den Unterschied des Gases gegen den festen Körper (sowie den Strahlungshohlraum) bewirkt.

## 7. Vergleich mit der Erfahrung und mit der vorhandenen Literatur.

Für die Zahlenwerte ist die Größe  $\Theta$ , Gl. 7a, maßgebend. Mit dem schon bei Gl. (3) genannten thermodynamischen Werte  $\alpha = \frac{10}{9}$  und mit Rücksicht auf Gl. (2) hat man

$$\Theta = \frac{20h^2}{mk} \left(\frac{9N}{4\pi V}\right)^{\frac{2}{5}}.$$

Bei 1 atm. und  $0^\circ$  Cels. ist  $\frac{1}{N} = 3,7 \cdot 10^{-20}$  und für  $He$   $m = 4,1, 6 \cdot 10^{-24}$ ; mithin

$$\Theta = 7^\circ \text{ abs.}$$

In der Formel für den Druck hat man also bei  $T = 273^\circ$  noch eine verhältnismäßige Abweichung von dem Gay-Lussacschen Gesetz im Betrage

$$\left| \frac{3\Theta}{T} \right| = 3,5\%.$$

Eine so große Abweichung in der Zustandsgleichung ist, wie die Herren Kamerlingh Onnes und Keesom betont haben, unzulässig;

außerdem liegt die etwa 60 mal so kleine beobachtete Abweichung im umgekehrten Sinne.

Bei der spezifischen Wärme tritt eine Abweichung von dem Grenzwerte  $\frac{3}{2}R$  nach Gl. (18) im halben Betrage der eben genannten auf. Mit den Beobachtungen von Scheel und Heuse<sup>1)</sup> über  $c_p$  bei  $He$  wäre dieselbe zwar dem Sinne und der Größenordnung nach verträglich. Jedoch können Beobachtungen über die spezifische Wärme gegenüber den viel genaueren über die Zustandsgleichung nicht entscheiden.

Ganz unzulässig ist, nach einer Bemerkung von Lenz, die Größe des Joule-Kelvin-Effektes, die sich aus unserer Energieformel bei  $He$  ergeben würde. Sie ist nicht nur unwahrscheinlich groß, sondern auch von dem umgekehrten Vorzeichen wie die nach der Van der Waalsschen Gleichung berechnete.

In einem gewissen Sinne können wir auch die Entropiekonstante  $S_0$  zu einem Vergleich unserer Formeln mit der Erfahrung benutzen. Sehen wir nämlich (vgl. den Vortrag von Herrn Planck) den Sackurschen Ansatz  $g = h^3$  als im wesentlichen richtig an, insbesondere mit Rücksicht auf die Beobachtungen über die chemische Konstante von Quecksilber, so müssen wir unseren Wert von  $S_0$  für ziemlich ungenau erklären. Der Sackursche Wert für  $S_0$  (im Sinne unserer Gl. (19) definiert) wäre

$$S_0 = R \log \frac{(2\pi emk)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3}.$$

Von diesem unterscheidet sich unser Wert (19a) um den Betrag

$$\Delta S_0 = R \log \frac{e^{\frac{3}{2}}}{20 \sqrt{30} \pi} = -2,7 R \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{10}{9},$$

also nicht unbeträchtlich. Dementsprechend ergibt sich in der chemischen Konstanten eine Abweichung um  $-2,7$ . Nimmt man statt des Sackurschen den Tetrodeschen Wert für  $S_0$ , so kommt statt  $-2,7$  die Zahl  $-3,7$ . Auch diese Unstimmigkeit spricht (in dem schon genannten Sinne) gegen die numerische Brauchbarkeit unserer Resultate. Immerhin kann man hervorheben, daß unsere Formel von den benannten Größen  $k$ ,  $h$ ,  $m$  in ganz derselben Weise abhängt, wie die Sackursche, daß also auch unsere Betrachtungen einen universalen Zusammenhang zwischen dem Elementargebiet  $g$  der Wahrscheinlichkeit und  $h^3$  ergeben, wie ihn Herr Planck in seinem Vortrage postuliert hat.

1) Berliner Sitzungsberichte 1913, pag. 44.

Ich habe schließlich zu betonen, daß unsere Resultate, sowohl die für tiefe wie für hohe Temperaturen, nicht neu sind; sie wurden bereits in einer kurzen, aber inhaltreichen Arbeit von Herrn Tetrode entwickelt. Methodisch geht allerdings Herr Tetrode ganz anders vor wie wir: Er postuliert die kinetische Gleichung  $pV = \frac{2}{3}U$ , die wir aus der Methode der Eigenschwingungen abgeleitet haben; die Berechnung der Entropie, die wir vorangestellt haben, wird dann auf diesen Wert von  $p$  gestützt. Ferner postuliert Herr Tetrode für die spezifische Wärme bei hohen Temperaturen den Wert  $\frac{3}{2}R$ , indem er den Planckschen Ausdruck für die mittlere Energie der Schwingungszahl  $\nu$  zu

$$\frac{1}{2} \frac{\frac{h\nu}{h\nu}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

abändert. Dagegen haben wir besonderen Nachdruck darauf gelegt, daß der Wert  $\frac{3}{2}R$  nach der Methode der Eigenschwingungen und nach dem Ansatz für die Schallgeschwindigkeit von selbst herauskommt. Herr Tetrode verifiziert umgekehrt, daß sein Energieansatz auf den thermodynamischen Wert der Schallgeschwindigkeit führt.

Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß unsere Resultate weder neu, noch, mit der Erfahrung verglichen, gut sind. Das Interesse unserer Betrachtungen können wir also nur in ihrer methodischen Zwangsläufigkeit sehen. Es entsteht nun die Frage, an welcher Stelle unsere Methode eine Abänderung zuläßt, um sie mit den Erfahrungen in Einklang zu bringen, oder ob sie bei dem Problem der Gase überhaupt versagt.

## 8. Verbesserungsversuche. Nullpunktsenergie, freie Weglänge, Dispersion der Schallgeschwindigkeit.

a) Daß die hier zutage getretenen Mängel durch Annahme der *Nullpunktsenergie* ausgebessert werden können, haben bereits die Herren Kamerlingh-Onnes und Keesom mitgeteilt. Das Hinzufügen der Nullpunktsenergie bringt nämlich in den Gl. (15) bis (18) das erste mit  $\left(\frac{\Theta}{T}\right)^{\frac{1}{2}}$  proportionale Korrektionsglied grade zum Verschwinden und bewirkt, daß die Abweichung erst von der Ordnung  $\frac{\Theta}{T}$  wird. In unserem allgemeinen Ansatz des Problems wird man der Nullpunktsenergie dadurch Rechnung tragen, daß man in dem Energieausdruck (4a) statt  $f$  setzt  $f + \frac{1}{2}$ , dagegen den Entropieausdruck (4) ungeändert läßt. In der Tat entspricht dieses Vorgehen genau dem neuen Planckschen Standpunkte, wonach für die Wahrscheinlichkeitsabzählung nur die Zugehörigkeit des betrachteten Resonators zu dem

einzelnen endlichen Elementargebiet der Zustandsebene, für die Energieberechnung aber auch die spezielle Lage des Resonators innerhalb dieses Elementargebietes in Betracht kommt.

So verlockend es nun auch wäre, auf diese Weise aller Schwierigkeiten überhoben zu sein, so stehen dem doch auch schwere Bedenken entgegen. Angenommen beim Planckschen Resonator hätte man wirklich mit einer Nullpunktsenergie zu rechnen — was jedenfalls noch zweifelhaft ist — so scheint es kaum möglich, auch den Eigenschwingungen eine Nullpunktsenergie zuzuschreiben. Die Art, wie Debye von den Eigenschwingungen des Hohlraumes aus zu dem Planckschen Strahlungsgesetz kommt, läßt nirgends die Möglichkeit einer Abänderung offen. Würde man dabei, wie soeben für unseren Fall,  $f + \frac{1}{2}$  statt  $f$  im Energieausdruck setzen, so würde die Strahlungsenergie für  $\nu = \infty$  unendlich groß, und es wäre unmöglich, dies, wie es Planck bei seinen Resonatorbetrachtungen tut, durch Annahmen über die Emission zu vermeiden. Wenn aber die Nullpunktsenergie bei den Eigenschwingungen des Strahlungshohlraumes sicher nicht am Platze ist, wie kann sie dann bei den Eigenschwingungen unseres Gashohlraumes berechtigt sein?

Nebenbei sei bemerkt, daß die Abweichung  $\Delta S_0$  der Entropiekonstanten von dem Sackurschen Wert, von welcher in der vorigen Nummer die Rede war, durch die Einführung der Nullpunktsenergie nicht verkleinert, sondern erheblich vergrößert wird.

b) Es scheint von vornherein sehr plausibel, daß die Abweichungen der Gase vom idealen Verhalten bei tiefen Temperaturen durch die Größe der *freien Weglänge* bestimmt werden dürften, oder, was auf dasselbe herauskommt, der „freien Wegzeit“, d. h. der durchschnittlichen Zeit zwischen zwei Zusammenstößen. Wollen wir die Zickzackbewegung der Gasmoleküle rein anschaulich mit Schwingungsvorgängen vergleichen, um auf diese den Quantenansatz im Sinne von Planck anzuwenden, so wird dabei die freie Wegzeit die ungefähre Rolle der halben Schwingungsdauer spielen. Oder wollen wir den Ursprung der Quanten in dem Vorgange des Zusammenstoßes sehen und annehmen, daß dieser eine gewisse Zeit erfordert<sup>1)</sup>, so wird es darauf ankommen, ob diese Zeit gegenüber der Zeit zwischen zwei Zusammenstößen in Betracht kommt. Die gesuchten Abweichungen des Gases von den gewohnten Gesetzen würden also auch von diesem Standpunkte aus durch die freie Weglänge bestimmt sein.

Wir bezeichnen die freie Weglänge mit  $\lambda_1$  und vergleichen sie mit der in den Gl. (2) eingeführten Grenzwellenlänge  $\lambda_0$ . Diese letz-

1) Nach einer Hypothese, die ich in der Theorie der Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlen gemacht habe.

tere ist (bis auf den Zahlenfaktor  $\frac{4\pi}{9}$ , der von 1 wenig verschieden ist) gleich  $\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$ , d. h. gleich der Kantenlänge desjenigen Kubus, der durchschnittlich ein Molekül enthält, oder gleich dem „durchschnittlichen Abstand der Moleküle“. Dagegen ist  $\lambda_1$  (ebenfalls bis auf einen unwesentlichen Zahlenfaktor) gleich  $\frac{1}{n\sigma^2}$  ( $n$  = Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit,  $\sigma$  = Durchmesser des Moleküls). Wir können auch schreiben:

$$(22) \quad \lambda_1 \sigma^2 = \lambda_0^3 = \frac{V}{N}.$$

so daß  $\lambda_0$  mit  $V^{\frac{1}{3}}$ ,  $\lambda_1$  mit  $V$  selbst proportional ist.

Ich verdanke Herrn Nernst den beachtenswerten Vorschlag, in unseren Formeln einfach  $\lambda_0$  mit  $\lambda_1$  zu vertauschen: dementsprechend wären auch die Größen  $\varphi$ ,  $\Theta$  in den Gl. (7) zu ersetzen durch die neuen Größen

$$(22a) \quad \varphi_1 = \frac{2ch}{kT\lambda_1}, \quad \Theta_1 = \frac{18\alpha h^2}{mk\lambda_1^2}.$$

Dieser Vorschlag würde den soeben genannten allgemeinen Anschauungen Rechnung tragen und die Abweichungen vom idealen Verhalten nach viel tieferen Temperaturen verlegen, also den Widerspruch mit der Erfahrung scheinbar korrigieren. Er ist aber leider mit der Kinetik nicht verträglich (auch bei hohen Temperaturen nicht), wie wir zeigen werden.

Die allgemeinen Gleichungen (9) und (11) für Energie und Entropie ( $\varphi_1$ ,  $\Theta_1$  statt  $\varphi$ ,  $\Theta$  darin substituiert) liefern an Stelle von (12)

$$S = F\left(\frac{U}{\Theta_1}\right).$$

Nach (22a) und (22) ist aber

$$\Theta_1 \text{ proportional } \lambda_1^{-2}, \text{ proportional } V^{-2}.$$

Mithin wird, an Stelle von (13) und (14):

$$(22b) \quad S = f(UV^2), \quad p = 2 \frac{U}{V}.$$

Die letztere Gleichung widerspricht der kinetischen Definition des Druckes. Sie führt auch zu einer falschen Zustandsgleichung.

Für hohe Temperaturen z. B. gilt nach wie vor die Gl. (16) mit  $\Theta_1$  statt  $\Theta$ :

$$U = \frac{3}{2} NkT \left(1 - \frac{1}{8} \sqrt[3]{\frac{\Theta_1}{T}}\right).$$

Da die Vergleichstemperatur  $\Theta_1$  jetzt viel kleiner ist wie die frühere Vergleichstemperatur  $\Theta$ , und zwar im Verhältnis  $\frac{\lambda_0}{\lambda_1^2}$ , so werden die



Abweichungen in den spezifischen Wärmen gegen früher erheblich reduziert. Trägt man aber diesen Wert von  $U$  in (22b) ein, so folgt als Zustandsgleichung

$$pV = 3NkT \left( 1 - \frac{1}{8} \sqrt{\frac{3\Theta_1}{T}} \right)$$

oder für hinreichend hohe Temperaturen pro Mol gerechnet ( $Nk = R$ ):

$$(22c) \quad pV = 3RT.$$

Wir kommen daher zu dem Ergebnis, daß die Einführung der freien Weglänge in unsere Formeln anders erfolgen muß als durch bloße Vertauschung von  $\lambda_0$  und  $\lambda_1$ .

Der Vorschlag von Herrn Nernst kommt darauf hinaus, das Spektrum der Eigenschwingungen bei  $\lambda_1$  abzuberechnen, aber die Gesamtzahl der Eigenschwingungen gleich der Anzahl der Freiheitsgrade  $3N$  zu belassen, was nötig ist, damit sich für hohe Temperaturen die richtige spezifische Wärme ergibt. Die spektrale Dichte der Eigenschwingungen war nach unserem ursprünglichen Ansatz, wie sich durch Division der letzten beiden Gleichungen (2) ergibt:

$$(23) \quad -\frac{d\mathfrak{N}}{3N} = 3\lambda_0^3 \frac{d\lambda}{\lambda^4}$$

und wäre nach der soeben besprochenen Modifikation abzuändern in

$$(23a) \quad -\frac{d\mathfrak{N}}{3N} = 3\lambda_1^3 \frac{d\lambda}{\lambda^4}.$$

Der allgemeinste Ansatz für die Dichte der Eigenschwingungen, welcher mit den beiden genannten Forderungen verträglich ist (Grenze des Spektrums bei  $\lambda_1$ , Gesamtzahl gleich  $3N$ ) wäre unter Benutzung einer willkürlichen Funktion  $\psi$ , für welche  $\psi(1) = 1$  und  $\psi(\infty) = 0$  sein möge:

$$(23b) \quad -\frac{d\mathfrak{N}}{3N} = \psi' \left( \frac{\lambda}{\lambda_1} \right) \frac{d\lambda}{\lambda_1}.$$

Aber auch dieser Ansatz führt zu denselben Unzuträglichkeiten; er liefert nämlich als Ausdruck für die Entropie bei hohen Temperaturen

$$S = \frac{3}{2} Nk \log T + 3Nk \log V + S_0$$

und daher wieder pro Mol

$$(22a) \quad pV = 3RT.$$

c) Wie bereits oben mehrfach hervorgehoben (vgl. z. B. den Schluß von Nr. 1) und wie auch von Herrn Lorentz in der Diskussion betont wurde, ist die Anwendung des akustischen Wertes der Schallgeschwindigkeit auf unser ganzes Spektrum eine unerlaubte Extrapolation. Findet doch eine reguläre Übertragung von Schwingungen vermöge des Mechanismus der Zusammenstöße bei  $\lambda < \lambda_1$  über-

haupt nicht mehr statt. In unserem Spektrum hat aber die überwiegende Mehrzahl der Eigenschwingungen Wellenlängen unterhalb  $\lambda_1$ , wie unmittelbar aus der soeben angegebenen Formel (23) folgt. Nach dieser beträgt z. B. die Anzahl  $\mathcal{N}'$  der Eigenschwingungen mit Wellenlängen zwischen  $\lambda_0$  und  $2\lambda_0$ :

$$\mathcal{N}' = 3\lambda_0^3 \int_{\lambda_0}^{2\lambda_0} \frac{d\lambda}{\lambda^4} = \lambda_0^3 \left( \frac{1}{\lambda_0^3} - \frac{1}{(2\lambda_0)^3} \right) = \frac{7}{8};$$

also  $\frac{7}{8}$  aller Eigenwellenlängen liegen in der Nähe der Grenzwellenlänge  $\lambda_0$  und sind daher sicher kleiner als  $\lambda_1$ . Unser Ansatz würde daher vollkommen in der Luft schweben, wenn uns nicht folgender Umstand zu Hilfe käme: Für sehr tiefe Temperaturen kommen nach der Form der Verteilungsfunktion  $f$  nur die langen Wellen in Betracht, für welche unsere Annahme über  $c$  zulässig ist; für sehr hohe Temperaturen andererseits gibt unsere Theorie trotz der Unzulässigkeit dieser Annahme den richtigen Wert  $\frac{3}{2}RT$  des Energieinhaltes. Der erste Punkt möge noch etwas näher verfolgt werden: Nach (20a) verhält sich  $U$  für tiefe Temperaturen wie  $T^{\frac{3}{2}}$ , also da  $c$  proportional mit  $\sqrt{U}$  sein sollte,  $c$  wie  $T^{\frac{4}{3}}$  und  $\frac{c}{T}$  wie  $T^{-\frac{1}{3}}$ . Die Verteilungsfunktion  $f$  (Gl. (6)) enthält nun im Exponenten von  $c$  die Größe  $\frac{c}{\lambda T}$ , welche also für  $T=0$  sehr groß wird, es sei denn, daß auch  $\lambda$  sehr groß, nämlich von der Ordnung  $T^{-\frac{1}{3}}$  wird. Der Einfluß aller kleineren  $\lambda$  auf den Wert von Energie und Entropie wird infolgedessen durch Verschwinden des Faktors  $f$  beseitigt, und man hat es bei tiefsten Temperaturen wirklich nur mit regulär-akustischen Wellen zu tun. Denselben Umstand hat bereits Debye im Falle des festen Körpers stark betont, wo ja auch die spektrale Verteilung bei kleinen Wellenlängen einigermaßen zweifelhaft ist, wo aber trotzdem, und zwar aus den analogen Gründen, das  $T^3$ -Gesetz der spezifischen Wärme bei tiefsten Temperaturen experimentell und theoretisch strenge richtig sein dürfte. Dasselbe Gesetz gilt ja auch in unserem Falle, wie in den Gl. (21) bis (21b) ausgeführt wurde, nur daß wegen der Veränderlichkeit der Schallgeschwindigkeit (Gl. (21a)) aus dem  $T^3$ -Gesetz der spezifischen Wärme ein  $T^{\frac{3}{2}}$ -Gesetz wird. Natürlich wird dies Gesetz praktisch überhaupt nicht in die Erscheinung treten, zumal wegen der Tatsache der Kondensation.

Wir kommen also zu dem Resultat: Trotz der Verwendung einer zweifellos im allgemeinen unrichtigen Formel für die Schallgeschwindigkeit können unsere Resultate für die tiefsten Temperaturen richtig sein; für höchste Temperaturen sind sie es ebenfalls. Die in der

vorigen Nummer konstatierten Unstimmigkeiten für gewöhnliche Temperaturen dürften von der unrichtigen Annahme über  $c$  herrühren. Man muß also versuchen, diese zu korrigieren. Ich will im folgenden einen Weg hierzu angeben, der allerdings nicht frei von Willkür ist.

Wie man aus den Experimentaluntersuchungen von Lebedeff weiß, tritt in Gasen mit abnehmender Wellenlänge eine starke Absorption der akustischen Wellen ein. Wahrscheinlich geht Hand in Hand hiermit eine Abnahme der Schallgeschwindigkeit. (Beim festen Körper folgt diese aus der Theorie der spezifischen Wärmen von Born und von Karman.) Man hat also Dispersion und Absorption zu erwarten. Die erstere werden wir berücksichtigen, die letztere nicht. Da nämlich die Absorption in einer Verwandlung akustischer in molekulare Energie besteht, und da wir den ganzen Energieinhalt zu betrachten haben, so findet für diesen keine Absorption statt; jedenfalls sehe ich keinen Weg, um sie in unser Problem einzuführen.

Um die Dispersion zu berücksichtigen, bietet sich zunächst der folgende Ansatz für die Schallgeschwindigkeit dar:

$$(24) \quad c^2 = qU\psi(z), \quad z = \frac{\lambda_1}{\lambda}$$

wobei  $q$  eine Konstante und  $\psi$  eine zunächst beliebige Funktion sein soll, die den Bedingungen genügt:

$$(24a) \quad \psi = 1 \text{ bzw. } 0 \text{ für } z \ll 1 \text{ bzw. } z > 1.$$

Als spezielle Formel wird es bequem sein zu nehmen

$$(24b) \quad \psi(z) = e^{-z}.$$

Der konstante Faktor  $q$  in (24) ist, damit sich für  $\lambda \gg \lambda_1$  der richtige akustische Wert ergibt, nach Gl. (4a) zu bestimmen:

$$(24c) \quad q = \frac{\alpha}{Nm} = \frac{10}{9Nm}.$$

Indessen würde uns dieser Ansatz wiederum in Widerspruch setzen mit der kinetischen Forderung (14). Wir ändern ihn daher folgendermaßen ab:

$$(25) \quad c^2 = qU\psi(z), \quad z = a \frac{\lambda_0}{\lambda}$$

bei entsprechender Bedeutung von  $\psi$  und  $q$  wie in den Gl. (24a, b, c). Dabei verstehen wir unter  $a$  eine für das betreffende Gas charakteristische, von seinem Zustande unabhängige Konstante von großem numerischen Betrage.

Wir überzeugen uns zunächst leicht, daß der frühere Ausdruck für die Verteilungsfunktion  $f$  und der kinetische Zusammenhang

zwischen Druck und Energie durch unseren neuen Ansatz für  $c$  nicht beeinträchtigt wird. Gehen wir nämlich von Gl. (4a) für  $U$  aus und führen darin den Wert von  $c$  aus (24) ein, so wird

$$U^{\frac{1}{2}} = q^{\frac{1}{2}} h \int_{\lambda=\infty}^{\lambda=\lambda_0} \frac{f}{\lambda} \psi d\mathfrak{N}$$

und daher bei der Variation von  $f$  in dem früheren Sinne:

$$\frac{1}{2} U^{-\frac{1}{2}} \delta U = q^{\frac{1}{2}} h \int_{\lambda=\infty}^{\lambda=\lambda_0} \frac{\psi}{\lambda} \delta f d\mathfrak{N},$$

wofür wir wegen (25) auch schreiben können:

$$\delta U = 2h \int_{\lambda=\infty}^{\lambda=\lambda_0} \frac{c}{\lambda} \delta f d\mathfrak{N}.$$

Da in  $S$  die Schallgeschwindigkeit  $c$  nicht vorkommt, bleibt der frühere Ausdruck (5a) für  $\delta S$  bestehen. Mithin folgt aus

$$\delta S - \frac{1}{T} \delta U = \int_{\infty}^{\lambda_0} \left( k \log \frac{f+1}{f} - \frac{2hc}{\lambda T} \right) \delta f d\mathfrak{N} = 0$$

für  $f$  wieder Gl. (6). Mit der Abkürzung  $y$  aus (7) und dem Werte von  $d\mathfrak{N}$  aus (23) wird:

$$(26) \quad \begin{cases} U = \frac{3}{2} NkT \int_{\lambda=\infty}^{\lambda=\lambda_0} \frac{y}{e^y - 1} d\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^3, \\ S = 3Nk \int_{\lambda=\infty}^{\lambda=\lambda_0} \left( \frac{y}{e^y - 1} - \log(1 - e^{-y}) \right) d\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^3. \end{cases}$$

Führen wir die Integrationsvariable  $x = \frac{\lambda_0}{\lambda}$  ein, so gehen die Integrationsgrenzen über in  $x = 0$  und  $x = 1$ , und es wird

$$y = \frac{2hc}{\lambda k T} = \frac{2hq^{\frac{1}{2}} U^{\frac{1}{2}}}{\lambda_0 k T} x \psi(ax)$$

oder

$$(27) \quad y = Xx\psi(ax), \quad X = \frac{2hq^{\frac{1}{2}} U^{\frac{1}{2}}}{\lambda_0 k T}.$$

Es ergibt sich daher nach Ausführung der Integration für  $\frac{U}{T}$  und  $S$  je eine Funktion der einen Variablen  $X$ , welche außer von der Konstanten  $Nk$  noch von dem Parameter  $a$  abhängt. Also

$$\frac{U}{T} = F_1(X), \quad S = F_2(X).$$

Nach (27) ist aber  $\frac{U^{\frac{1}{2}}}{T}$  proportional  $\lambda_0 X$ ; also können wir die erste der vorstehenden Gleichungen auch schreiben

$$U^{\frac{1}{2}} \lambda_0 = F_3(X)$$

und die zweite mit Rücksicht auf (22):

$$S = F_4(U^{\frac{1}{2}} \lambda_0) = F(UV^{\frac{2}{3}}).$$

Hieraus schließt man wie bei Gl. (13) auf die von der Kinetik geforderte Bedingung (14).

Für sehr tiefe Temperaturen, wo aus den S. 142 ausgeführten Gründen nur große Werte der Eigenwellenlängen  $\lambda$  in Betracht zu ziehen sind und daher unsere Funktion  $\psi$  merklich gleich 1 gesetzt werden kann, liefert der jetzige Ansatz natürlich dieselben Resultate wie der frühere. Wir wenden uns daher sogleich zu dem Falle sehr hoher Temperaturen und berechnen Energie und Zustandsgleichung unter der Annahme, daß  $y$  klein sei im ganzen Integrationsintervall. Dann ist nach (26) mit  $Nk = R$ :

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2} RT \int_0^1 \left(1 - \frac{y}{2}\right) d(x^3) \\ &= \frac{3}{2} RT \left(1 - \frac{X}{2} \int_0^1 x \psi(ax) d(x^3)\right) \\ &= \frac{3}{2} RT \left(1 - \frac{9X}{a^4}\right), \end{aligned}$$

letzteres dann, wenn wir für  $\psi$  den speziellen Wert (24b) eintragen und  $a$  als groß voraussetzen. Wegen der Bedeutung von  $X$  in (27) und der Definition von  $q$  und  $\Theta$  in (24c) und (7a) können wir auch schreiben

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2} RT \left(1 - \frac{18}{a^4} \frac{h q^{\frac{1}{2}} U^{\frac{1}{2}}}{k \lambda_0 T}\right) \\ &= \frac{3}{2} RT \left(1 - \frac{9}{a^4} \left| \frac{6 a h^2}{m \lambda_0^2 k T} \right| \right) = \frac{3}{2} RT \left(1 - \frac{3}{a^4} \left| \frac{3 \Theta}{T} \right| \right). \end{aligned}$$

Gegenüber der früheren Formel (16) ist also das Korrektionsglied im Verhältnis  $\frac{24}{a^4}$  verkleinert, wodurch wegen des Zusammenhangs zwischen  $p$  und  $U$  die Abweichung der Zustandsgleichung von dem Gesetz von Gay Lussac in demselben Maße reduziert wird. Man kann also, indem man  $a$  hinreichend groß wählt, die in Nr. 7 hervorgehobenen Diskrepanzen in der Zustandsgleichung und dem Joule-Kelvin-Effekt beliebig herunterdrücken. Die in Wirklichkeit bei He



vorhandene Abweichung vom Gay-Lussacschen Gesetz und der zu erwartende Joule-Kelvin-Effekt liegen zwar im umgekehrten Sinne, wie sie sich aus unserer nunmehrigen Zustandsgleichung ergeben würden; doch kann man diese ungezwungen auf Rechnung einer Van der Waals'schen Abweichung vom idealen Zustande setzen, von der wir fast durchweg abgesehen haben.

Berechnen wir ebenso aus (26) den Wert der Entropie für hohe Temperaturen, so ergibt sich bei Vernachlässigung des Korrektionsgliedes:

$$S = 3R \int_0^1 (1 - \log y) d(x^3) = 3R \left( \frac{1}{3} - \log X - J \right),$$

wo

$$J = \int_0^1 \log [\psi(ax)] d(x^3)$$

den Einfluß des angenommenen Dispersionsgesetzes auf den Absolutwert der Entropie darstellt. Mit dem bequemen Ansatz (24b) wird

$$J = -a \int_0^1 x d(x^3) = -\frac{2}{3}a.$$

Das Dispersionsgesetz bewirkt daher in der Entropiekonstanten  $S_0$  eine Abweichung gegen früher vom Betrage

$$\Delta S_0 = -3RJ = +\frac{2}{3}aR.$$

Dem Vorzeichen nach würde sie die in Nr. 8 berechnete Abweichung  $\Delta S_0 = -2,7R$  von dem Sackurschen Werte korrigieren, jedoch würde bei einigermaßen großem Werte von  $a$ , wie wir ihn für die Korrektur der Zustandsgleichung benötigen, eine Abweichung im umgekehrten Sinne entstehen.

Wenngleich der Sackursche Wert der Entropiekonstanten vorläufig kaum als experimentell gesichert angesehen werden kann, und daher die hierin sich ergebende Unstimmigkeit nicht unbedingt gegen unsere Behandlung spricht, so bin ich doch weit entfernt, den hier unter c) gemachten Vorschlag als befriedigend oder endgültig anzusehen. Einmal ist die Konstante  $a$  ziemlich willkürlich und entbehrt einer klaren physikalischen Bedeutung. Vor allem aber ist es uns nicht gelungen, die freie Weglänge als maßgebendes Bestimmungsstück in die Gleichung der einatomigen Gase einzuführen, wie man es nach den unter b) genannten Überlegungen verlangen sollte, ohne die verbindliche Forderung der Kinetik zu verletzen. Wir müssen daher zum Schlusse die grundsätzliche Frage aufwerfen, ohne sie definitiv beantworten zu können: ob die Methode der Eigenschwingungen überhaupt beim Problem der einatomigen Gase zum Ziele führt.

## II. Abschnitt.

## Methodisches über die Einführung und Benutzung der freien Weglänge in der Gastheorie.

## 1. Definition der freien Weglänge durch ein Absorptionsgesetz.

Die hier vorzuschlagende Definition, welche ganz im Sinne der ursprünglichen Clausiusschen Ansätze<sup>1)</sup> liegt, soll den Vorteil haben, auf kürzestem Wege in die Probleme der freien Weglänge einzuführen. Überdies war es mein Bestreben, die Vorstellungen über den Zusammenstoß der Moleküle, die durch die Quantentheorie einigermaßen problematisch geworden sind, aus den Grundlagen der Theorie zu entfernen und sie erst möglichst spät heranzuziehen. Es handelt sich dabei natürlich nicht um eine neue Methode, sondern lediglich um eine andere Gruppierung bekannter Dinge.

Den Vorteil größter Konsequenz und mathematischer Sicherheit hat dagegen vor unserer Darstellungsweise die klassische Methode von Maxwell und Boltzmann voraus, die neuerdings von Hilbert ausgebaut ist. Sie stellt gerade die Stoßgleichung an den Anfang der Theorie. Ihre konsequente Entwicklung erfordert, wie jeder Leser der Hilbertschen Arbeit erfahren hat, bei der Behandlung auch der einfachsten Probleme der freien Weglänge recht schwierige mathematische Entwicklungen.

Es sei  $N_0$  die Anzahl einer Gruppe gleichartiger Moleküle, welche eine bestimmte Größe und Richtung der Geschwindigkeit haben; wir verfolgen diese Gruppe auf ihrem Wege, welcher natürlich die Richtung der Geschwindigkeit der Gruppe hat. Nach Durchlaufung des Weges  $l$  ist die Anzahl  $N_0$  auf die kleinere Zahl  $N$  herabgesunken, indem  $N_0 - N$  Moleküle aus ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt sind.

Den Zusammenhang zwischen  $N$  und  $N_0$  schreiben wir nun definitionsweise in Form eines *Absorptionsgesetzes*

$$(1) \quad N = N_0 e^{-\frac{l}{\lambda}}.$$

Die Konstante dieses Absorptionsgesetzes  $\lambda$ , die wir *freie Weglänge*<sup>2)</sup> nennen, bedeutet also denjenigen Weg, auf dem sich die Anzahl der

1 Namentlich Ann. Phys. Chem. 105, 1858, S. 239 ferner Kinetische Gastheorie, Braunschweig, 1889, S. 93 ff. Vgl. auch Debye, Ann. d. Phys. 33 S. 479, 1910.

2) Die im vorigen Abschnitt unter der Bezeichnung  $\lambda$ , vorkommende freie Weglänge ist als Mittelwert unseres jetzigen  $\lambda$  aufzufassen, welches seinerseits noch von der Geschwindigkeit abhängt.

Moleküle unserer Gruppe auf  $\frac{1}{e}$  verkleinert; diese Konstante ist in allgemeinsten Weise aufzufassen als eine unbekannte Funktion der Geschwindigkeit dieser Gruppe (nach Größe und ev. nach Richtung) und der Beschaffenheit und des Zustandes unseres Gases.

Aus (1) folgt sofort, daß die relative Abnahme der Zahl  $N$  dem Wegelemente direkt und der freien Weglänge umgekehrt proportional ist:

$$(2) \quad -\frac{dN}{N} = \frac{dl}{\lambda}.$$

Gl. (2) ist sogar etwas allgemeiner als Gl. (1) und auch in solchen Fällen anzuwenden, wo die Beschaffenheit des Gases auf dem Wege  $l$  merklich variiert; während nämlich in (1)  $\lambda$  als von  $l$  unabhängig angenommen werden muß, könnte man in (2) für verschiedene  $dl$  mit einem verschiedenen  $\lambda$  rechnen. Die folgenden Rechnungen werden wir mit dem Gesetze (1) ausführen; dementsprechend machen wir bei diesen die beschränkende Annahme, daß der Zustand des Gases auf der Strecke  $\lambda$  sich nur wenig ändert; anderenfalls müßten wir im Exponenten von (1) schreiben:

$$\int \frac{dl}{\lambda} \quad \text{statt} \quad \frac{l}{\lambda}.$$

Es ist bemerkenswert, daß unsere theoretische Definition der freien Weglänge in (1) ein experimentelles Gegenstück besitzt. Die Herren Frank und Hertz<sup>1)</sup> haben eine Anordnung angegeben (es werden ionisierte Moleküle durch ein elektrisches Feld in Richtung der Kraftlinien angetrieben), bei welcher die Zahl  $N$  als Funktion des durchlaufenen Weges  $l$  gemessen und daraus  $\lambda$  als Funktion von Geschwindigkeit und Druck berechnet wird. Bei dieser Anordnung wird die freie Weglänge möglichst direkt, ohne Vermittelung gastheoretischer Annahmen, bestimmt. Auch für unsere theoretischen Betrachtungen wollen wir uns  $\lambda$  vorläufig direkt empirisch etwa durch derartige Beobachtungen gegeben denken.

## 2. Allgemeine Gleichung für den Transport $\mathfrak{G}$ einer Größe $G$ .

Es sei  $G$  eine den Gasmolekülen anhaftende Eigenschaft (Masse, kinetische Energie, Bewegungsgröße usw.) und  $\mathfrak{G}$  der Transport dieser Größe pro Flächen- und Zeiteinheit, also  $\mathfrak{G}d\sigma dt$  diejenige Quantität von  $G$ , die in der Zeit  $dt$  durch das Flächenelement  $d\sigma$  hindurchgetragen wird. Dann ist

$$(3) \quad \mathfrak{G}d\sigma dt = \int dS \int dN G e^{-\frac{l}{\lambda}}.$$

1) Verhandl. d. deutschen physikal. Gesellschaft 14, S. 596, 1912.

Hier bedeutet  $dS$  irgendein Raumelement des Gases,  $l$  den Abstand dieses Elementes von dem Flächenelement  $d\sigma$ ; um die Bedeutung von  $dN$  zu erklären, betrachten wir die Gruppe von Molekülen, welche von dem Elemente  $dS$  ausgehend mit einer gewissen Geschwindigkeit  $v$  nach  $d\sigma$  hinzielen, und zwar verstehen wir unter  $dN$  denjenigen Teil dieser Moleküle, die während der Zeit  $dt$  in  $dS$  zu jener Gruppe neu hinzugekommen sind, während sie vor der Zeit  $dt$  eine andere Richtung gehabt haben. Bei dieser Bedeutung von  $dN$  ist  $dN e^{-\frac{l}{\lambda}}$  die Anzahl der Moleküle, welche während  $dt$  durch  $d\sigma$  mit der Geschwindigkeit  $v$  hindurchtreten und ihren Ursprung in  $dS$  haben; also ist  $dN G e^{-\frac{l}{\lambda}}$  die von diesen Molekülen transportierte Menge von  $G$ . Indem man alle möglichen Geschwindigkeiten  $v$  berücksichtigt, was in (3) durch die Integration nach  $dN$  angedeutet ist, und indem man andererseits über den ganzen Raum  $S$  integriert (auf beiden Seiten von  $d\sigma$ ), berechnet man den ganzen Transport von  $G$  und erhält Gl. (3).

Es ist klar, daß man, wie wir hervorhoben, unter  $dN$  nur die in  $dS$  neu hinzutretenden Moleküle unserer Gruppe verstehen dürfe; sonst würden wir ja bei der Aufsummierung über den Raum die transportierenden Moleküle vielfach in Rechnung setzen. Bei unserer Rechnung wird sozusagen jedes Molekül mit seinem Ursprungszeugnis versehen. Noch sei bemerkt, daß im vorhergehenden das Zeitelement  $dt$  eigentlich in doppelter Bedeutung gebraucht wurde: einmal als Zeit des Hindurchtretens durch  $d\sigma$ , zweitens als Zeitintervall der Entstehung in  $dS$ , welches jener Zeit des Hindurchtretens vorhergeht, und zwar um längere oder kürzere Zeit, je nachdem wir Moleküle von kleinerer oder größerer Geschwindigkeit betrachten. Da wir uns aber auf stationäre d. h. zeitlich konstante Zustände beschränken werden, brauchen wir zwischen den beiden mit  $dt$  bezeichneten Zeitintervallen tatsächlich nicht zu unterscheiden.

Wir berechnen nun die in (3) vorkommende Größe  $dN$  nach unserem Ansatz (2). Im stationären Zustande ist die Anzahl der auf dem Wege  $dl$  entstehenden Moleküle gleich der Anzahl der auf diesem Wege verloren gehenden. Wir bekommen also unser jetziges  $dN$  aus dem in Gl. (2) gemeinten durch bloße Vorzeichenumkehr:

$$(2a) \quad dN = N \frac{dl}{\lambda}.$$

Hier ist  $dl$  der von unseren Molekülen (Geschwindigkeit  $v$ ) während der Zeit  $dt$  durchlaufene Weg; also

$$(2b) \quad dN = N \frac{v dt}{\lambda}.$$

$N$  ist die Anzahl aller Moleküle der Geschwindigkeit  $v$ , welche durch  $d\sigma$ , wie wir sagten, hindurchzielen. Es sind das solche Moleküle, deren Ort im „Geschwindigkeitsraume“  $\Sigma$  zu einem bestimmten Elemente  $d\Sigma$  dieses Raumes gehören; das Element  $d\Sigma$  hat nämlich vom Ursprunge des Geschwindigkeitsraumes den Abstand  $v$ , und die Richtung des Radiusvektors vom Ursprunge nach  $d\Sigma$  ist durch die Richtung von  $dS$  nach  $d\sigma$  bestimmt. Die in (2b) in Frage kommende Anzahl  $N$  ist daher

$$N = F d\Sigma.$$

Wir bezeichnen nämlich wie üblich mit

$$F(x, y, z, \xi, \eta, \zeta) dS d\Sigma$$

die Anzahl derjenigen Moleküle, welche zugleich dem Raumelemente  $dS(x, y, z)$  und dem Elemente  $d\Sigma(\xi, \eta, \zeta)$  des Geschwindigkeitsraumes zugehören und beachten, daß in (3) die Zugehörigkeit unserer Moleküle  $N$  zu  $dS$  bereits durch Vorwegnahme des Differentiales  $dS$  zum Ausdruck gebracht ist.

Hiernach haben wir statt (2b) weiter zu setzen:

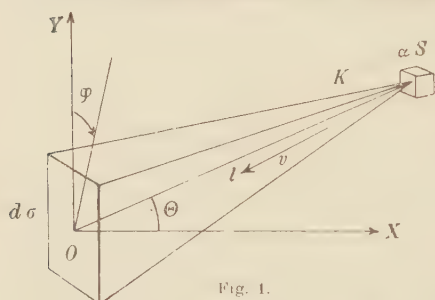
$$(2c) \quad dN = F \frac{v dt}{\lambda} d\Sigma,$$

und es ergibt sich für (3) der Ausdruck:

$$(3a) \quad \mathfrak{G} d\sigma dt = \int dS \int \frac{FG}{\lambda} e^{-\frac{l}{\lambda}} v d\Sigma dt,$$

wo die erste Integration über den ganzen Raum  $S$ , die zweite nur über denjenigen Kegel des Geschwindigkeitsraumes zu erstrecken ist, welcher parallel ist dem in Fig. 1 von einem Punkte von  $dS$  nach dem Flächenelement  $d\sigma$  verlaufenden Kegel  $K$ . Die Integration nach

$dS$  ist also eine dreifache, die nach  $d\Sigma$  nur eine einfache, da sich die verschiedenen Elemente  $d\Sigma$ , über die zu integrieren ist, nur durch den Wert von  $v$  unterscheiden, aber (innerhalb eines gewissen Spielraumes) gleiche Richtung des Fahrstrahls vom Ursprung des Geschwindigkeitsraumes haben. Bezeichnet  $\Theta$  in Fig. 1 den Winkel der



Richtung von  $O$  nach  $dS$  gegen die  $x$ -Achse ( $O$  = Ursprung des Raumes  $S$ ,  $x$  Achse = Normale von  $d\sigma$ ), so ist die Öffnung des in Fig. 1 angedeuteten Kegels  $K$  ersichtlich

$$\frac{\cos \Theta d\sigma}{l^2}$$



Dies ist zugleich die Öffnung  $d\omega$  des parallelen Kegels im Geschwindigkeitsraume, nur mit umgekehrten Vorzeichen, da die Geschwindigkeit der betrachteten Moleküle nicht die Richtung  $0 \rightarrow dS$ , sondern die Richtung  $dS \rightarrow 0$  hat; also

$$d\omega = - \frac{\cos \Theta d\sigma}{l^2}$$

und

$$d\Sigma = v^2 dv d\omega = - v^2 dv \frac{\cos \Theta d\sigma}{l^2}.$$

Setzt man dieses in (3a) ein und hebt  $d\sigma dt$  beiderseits fort, so ergibt sich

$$(3b) \quad -\mathfrak{G} = \int dS \int \frac{FG}{\lambda} e^{-\frac{l}{\lambda}} \frac{\cos \Theta}{l^2} v^3 dv.$$

Zur Ausführung der Integration  $dS$  sind am geeignetsten offenbar die Polarkoordinaten  $l$ ,  $\Theta$ ,  $\varphi$ , von denen  $\varphi$  (vgl. Fig. 1) das um die Normale von  $d\sigma$  gezählte Azimut ist. In diesen Koordinaten hat man:

$$(3c) \quad -\mathfrak{G} = \int_0^\infty dl \int_0^\pi \sin \Theta \cos \Theta d\Theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty \frac{FG}{\lambda} e^{-\frac{l}{\lambda}} v^3 dv.$$

### 3. Provisorische Art der Mittelbildung.

Um unsere Transportgleichung bequem auszuwerten, werden wir zunächst einige Voraussetzungen machen, von denen sich später zeigen wird, daß sie bei den wirklichen Problemen nicht zutreffen. Es sollen daher die Betrachtungen dieser und der folgenden Nr. nur vorläufig über die Art der Behandlung orientieren.

Wir wollen voraussetzen, daß sich die in (3c) vorkommenden Größen  $F$ ,  $G$  und  $\lambda$  bezüglich ihrer Raumabhängigkeit nur in der Richtung  $x$  (Normale von  $d\sigma$ ) ändern, und zwar langsam ändern; sie sollen also z. B. von dem Azimut  $\varphi$  unabhängig sein und von  $l$ ,  $\Theta$  nur in der Verbindung

$$x = l \cos \Theta$$

abhängen. Sei  $Y$  die in (3c) vorkommende Kombination

$$Y = \frac{FG}{\lambda} e^{-\frac{l}{\lambda}},$$

so entwickeln wir  $Y$  von der Stelle  $x = 0$  aus linear:

$$Y = Y_0 + x \left( \frac{dY}{dx} \right)_0 = Y_0 + l \cos \Theta \left( \frac{dY}{dx} \right)_0.$$

Ausführung der Integration nach  $\varphi$  liefert  $2\pi$ , Ausführung der Integration nach  $\Theta$  im ersten Gliede unserer Entwicklung:

$$\int_0^{\pi} \sin \Theta \cos \Theta d\Theta = 0,$$

im zweiten Gliede:

$$\int_0^{\pi} \sin \Theta \cos^2 \Theta d\Theta = \frac{2}{3}.$$

Um in diesem Gliede auch die Integration nach  $l$  auszuführen, setze man

$$Y = Z e^{-\frac{l}{\lambda}}, \quad Z = \frac{F' G}{\lambda},$$

so daß

$$\left(\frac{dY}{dx}\right)_0 = \left(\frac{dZ}{dx}\right)_0 e^{-\frac{l}{\lambda_0}} + Z_0 \frac{1}{\lambda_0^2} \left(\frac{d\lambda}{dx}\right)_0 e^{-\frac{l}{\lambda_0}}.$$

Es wird dann das auszurechnende Integral:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dl l \left(\frac{dY}{dx}\right)_0 &= \left(\frac{dZ}{dx}\right)_0 \int_0^{\infty} dl l e^{-\frac{l}{\lambda_0}} + \frac{Z_0}{\lambda_0^2} \left(\frac{d\lambda}{dx}\right)_0 \int_0^{\infty} l^2 dl e^{-\frac{l}{\lambda_0}} \\ &= \left(\frac{dZ}{dx}\right)_0 \lambda_0^2 + 2 Z_0 \lambda_0 \left(\frac{d\lambda}{dx}\right)_0 = \left(\frac{dZ\lambda^2}{dx}\right)_0 = \left(\frac{dF'G\lambda}{dx}\right)_0. \end{aligned}$$

Die Ausführung der Integration nach  $q$ ,  $\Theta$  und  $l$  in (3c) gibt also zusammen:

$$(4) \quad -\mathfrak{G} = \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} \left(\frac{dF'G\lambda}{dx}\right)_0 v^3 dv.$$

Wir wollen noch die weitere Annahme machen, daß  $G$  von  $r$  unabhängig sei, so daß wir statt (4) schreiben können:

$$(4a) \quad -\mathfrak{G} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{dG}{dx}\right)_0 \int_0^{\infty} (F'\lambda)_0 r^3 dr + \frac{4\pi}{3} G_0 \int_0^{\infty} \left(\frac{dF'\lambda}{dx}\right)_0 r^3 dr.$$

Diese Annahme ist leider in den uns interessierenden Problemen der Reibung ( $G$  = Bewegungsgröße) und Wärmeleitung ( $G$  = lebendige Kraft) nicht erfüllt. Um die folgende Rechnung verwerten zu können, müssen wir uns daher gestatten, statt des wirklichen  $G$  das über alle  $r$  gemittelte  $G$  unter dem Integralzeichen zu setzen, das wir dann wie das soeben als konstant angenommene  $G$  behandeln können. Diese natürlich unzulässige Art der Mittelbildung wird später zu korrigieren sein.

Wirklich konstant ist  $G$  dann, wenn wir den Massentransport durch unsere Fläche  $d\sigma$  betrachten, also  $G = m$  = Masse des Mole-

küls setzen. In den oben genannten Problemen findet aber kein Massentransport statt. Es muß also  $G = 0$  sein für  $G = m$ :

$$0 = \frac{4\pi}{3} m \int_0^{\infty} \left( \frac{dF\lambda}{dx} \right)_0 v^3 dv.$$

Hiernach verschwindet in (4a) das zweite Glied der rechten Seite, und es bleibt

$$(4b) \quad -\mathfrak{G} = \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} (F\lambda)_0 v^3 dv \cdot \left( \frac{dG}{dx} \right)_0.$$

Um die Schreibweise zu vereinfachen, definiere man den Mittelwert von  $v\lambda$  über den ganzen Geschwindigkeitsraum durch die Formel

$$\overline{v\lambda} = \frac{\int v\lambda F d\Sigma}{\int F d\Sigma},$$

wo der Nenner ersichtlich gleich der Anzahl  $n$  der Moleküle pro Volumeinheit ist. Also

$$(4c) \quad n v \overline{\lambda} = \int v \lambda F d\Sigma = 4\pi \int_0^{\infty} \lambda F v^3 dv$$

(wobei  $\lambda$  als nur von der Größe der Geschwindigkeit abhängig angenommen ist). Indem wir nun in (4b) das Integral aus (4c) einsetzen, kommt einfach:

$$(4d) \quad -\mathfrak{G} = \frac{n}{3} v \overline{\lambda} \cdot \frac{dG}{dx}.$$

Diese Gleichung leitet man in einer mehr elementaren Behandlung bekanntlich unter der Annahme ab, daß der letzte Zusammenstoß vor dem Durchtritt durch die Fläche  $d\sigma$  wahrscheinlich im Abstände  $\lambda$  von dieser erfolgt sei. Wenn auch über Berechtigung und Sinn dieser Annahme nach den Erläuterungen<sup>1)</sup> Boltzmanns hierzu kein Zweifel bestehen kann, so erscheint sie doch dem Anfänger erfahrungsgemäß recht paradox. Bei unserer Betrachtung haben wir diese Annahme nicht nötig gehabt.

#### 4. Das gastheoretische Analogon zum Wiedemann-Franzschen Gesetz.

Gl. (4d) wenden wir auf das Problem des Reibungs- und Wärmeleitungskoeffizienten an. Im ersten Falle setzen wir

$$(5a) \quad G = mw, \quad \mathfrak{G} = -\eta \frac{dw}{dx},$$

1) Gastheorie I, S. 71.

unter  $w$  die molare Geschwindigkeit parallel  $d\sigma$ , d. h. die gemittelte molekulare Geschwindigkeit, unter  $\eta$  den Reibungskoeffizienten verstanden. Im zweiten Falle haben wir

$$(5b) \quad G = \frac{q}{2} kT, \quad \mathfrak{G} = \kappa \frac{dT}{dx},$$

unter  $\kappa$  den Wärmeleitungskoeffizienten, unter  $k$  die Boltzmann-Plancksche Konstante der Energieverteilung erstanden;  $q$  ist die Anzahl der Freiheitsgrade des Gasmoleküls, also  $q = 3$  beim einatomigen Gas,  $T$  die absolute Temperatur, so daß  $G$  die mittlere kinetische Energie des Gasmoleküls ist. In beiden Fällen begegnet die Einführung der Mittelwerte für  $G$  den schon in der vorigen Nr. gestreiften Bedenken.

Durch Vergleich von (5a) und (5b) mit (4d) ergibt sich<sup>1)</sup>

$$(6) \quad \eta = \frac{nm}{3} \lambda v, \quad \kappa = \frac{n}{3} \frac{q}{2} k \lambda v,$$

und durch Division

$$(7) \quad \frac{\kappa}{\eta} = \frac{q}{2} \frac{k}{m} = \frac{q}{2} \frac{R}{\mu} = c_v,$$

$R$  = Gaskonstante,  $\mu$  = Molekulargewicht,  $c_v$  = spezifische Wärme bei konstantem Volumen.

Im Quotienten  $\frac{\kappa}{\eta}$  hebt sich also das Produkt  $n\lambda v$  heraus, allerdings unter der abermals bedenklichen Annahme, daß  $\lambda v$  im Problem der Reibung und Wärmeleitung dieselbe Bedeutung habe, worauf wir nach (4c) nur dann rechnen könnten, wenn die Verteilungsfunktion  $F$  in beiden Problemen dieselbe, z. B. die Maxwellsche, wäre. Während  $\eta$  und  $\kappa$  einzeln genommen (durch Vermittlung von  $\lambda$ ) von den besonderen Annahmen über die Zusammenstöße abhängen und weder unter der Annahme elastischer Kugeln noch unter derjenigen Maxwellscher Kraftzentren die richtige Temperaturabhängigkeit zeigen, wird der Quotient hiervon und von der Temperatur unabhängig, insofern als  $c_v$  bei gewöhnlichen Temperaturen keine Temperaturabhängigkeit hat. Die Erfahrung bestätigt diesen Parallelismus zwischen Wärmeleitung und Reibung durchaus, und zwar nicht nur für mittlere Drucke (kleine freie Weglängen), auf welche sich unsere Betrachtungen allein beziehen, sondern auch für große Verdünnungen (freie Weglänge vergleichbar mit den Abmessungen des Beobachtungsraumes): Hier ergibt sich als Analogon zu dem Temperatursprung (verminderte Wärmeleitung) eine proportionale Gleitung (verminderte Reibung) an den Gefäßwänden.<sup>2)</sup> Nur der Zahlenkoeffizient von  $c_v$ , der

1) Vgl. z. B. Boltzmann, Gastheorie I, S. 88.

2) A. Timiriazeff, Ann. d. Phys. 40, S. 971, 1913.

nach (7) gleich 1 wäre, ist noch im Widerspruch mit der Erfahrung.

Allerdings kommt es gerade auf diesen Zahlenkoeffizienten an; denn die Proportionalität von  $\frac{\kappa}{\eta}$  mit  $c_e$  kann man, wie H. A. Lorentz<sup>1)</sup> bemerkt hat, aus den Anschauungen der kinetischen Gastheorie heraus durch eine bloße Dimensionsbetrachtung, ohne speziellere Rechnung erschließen.

Die vorstehende Ableitung der Gl. (7) wäre daher ziemlich wertlos, wenn sie nicht einen Vergleich mit der Elektronentheorie der Metalle nahelegte. In dieser berechnet man die Wärmeleitung  $\kappa$  einerseits, die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  andererseits. In beide geht das Produkt  $n\lambda$  aus Elektronenzahl und (mittlerer) freier Weglänge ein, und beide stimmen in ihrer Temperaturabhängigkeit mit der Erfahrung nicht überein (es sei denn, daß man über die Temperaturabhängigkeit von  $n$  oder von  $\lambda$  künstliche Annahmen macht). Der Quotient  $\frac{\kappa}{\sigma}$  aber, in dem sich jenes Produkt heraushebt, ergibt das Wiedemann-Franzsche Gesetz mit der richtigen Temperaturabhängigkeit: er bestimmt sich allein durch das statistische Grundgesetz der Gleichverteilung mittels der Energiekonstanten  $k$ , gerade so wie in (7) der Quotient von  $\frac{\kappa}{\eta}$ .

Wir wollen hier noch die bereits hervorgehobenen und im folgenden zu korrigierenden Annahmen zusammenstellen, die bei unserer Ableitung der Gl. (7) gemacht wurden.

1.  $G$  sollte von  $\varphi$  unabhängig sein und von  $l$ ,  $\Theta$  nur in der Verbindung  $x = l \cos \Theta$  abhängen. Dasselbe wurde von  $F$  und  $\lambda$  vorausgesetzt.

2.  $G$  sollte auch von  $v$  unabhängig sein oder es sollte erlaubt sein, für  $G$  den über den Geschwindigkeitsraum gemittelten Wert einzusetzen.

3.  $F$  sollte für Reibung und Wärmeleitung dieselbe Funktion, z. B. die Maxwellsche Verteilung, sein.

Es ist leicht, die Voraussetzungen 1. und 2. fallen zu lassen. Führt man an ihrer Stelle die in der gewöhnlichen Gastheorie geltenden Annahmen ein, so gelangt man durch verhältnismäßig einfache Rechnungen sogar zu einem Zahlenkoeffizienten in Gl. (7), der im Falle einatomiger Gase mit den neuesten Experimenten in vollem Einklang ist. Sehr viel schlimmer steht es mit der Voraussetzung 3., deren Ersatz das schwierigste mathematische Problem der Gastheorie betrifft.



### 5. Genauere Berechnung des Reibungskoeffizienten.

Die molare Geschwindigkeit  $w$ , welche parallel  $d\sigma$ , also senkrecht zur  $x$ -Achse gerichtet sein sollte, habe die Richtung der  $y$ -Achse (vgl. die frühere Figur), und es werde das Azimut  $\varphi$  von der  $y$ -Achse aus gezählt. Unter  $G$  ist nun die  $y$ -Komponente der gesamten Bewegungsgröße zu verstehen; diese Bewegungsgröße selbst ist  $mv$  und ihre Komponenten nach der  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -Achse

$$mv \cos \Theta, \quad mv \sin \Theta \cos \varphi, \quad mv \sin \Theta \sin \varphi,$$

also

$$(8) \quad G = mv \sin \Theta \cos \varphi.$$

Die eben genannten Voraussetzungen 1. und 2. sind also tatsächlich nicht erfüllt. Indem wir an der Voraussetzung 3. festhalten und uns auf *einatomige Gase* beschränken, setzen wir die Verteilungsfunktion  $F$  in Maxwellscher Weise so an:

$$(9) \quad F = n \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}.$$

Es sind nämlich jetzt  $v_x$ ,  $v_y = w$ ,  $v_z$  die Komponenten der ungeordneten oder thermischen Bewegung, so daß im Exponenten von  $e$  steht die lebendige Kraft der ungeordneten Bewegung geteilt durch  $kT$ , wie es nach Maxwell sein muß;  $n$  ist die Anzahl aller Moleküle pro  $\text{cm}^3$ . Strenge richtig wäre der Ausdruck (9) nur dann, wenn  $w$  überall konstant wäre. Daß wir ihn auch für unseren Fall eines veränderlichen  $w$  in Anspruch nehmen, bedeutet wie üblich, daß wir  $w$  als langsam veränderlich voraussetzen und uns dafür mit angenäherten Resultaten begnügen. Indem wir noch unter  $f_M$  den gewöhnlichen Ausdruck der Maxwellschen Verteilung bei fehlender molarer Bewegung verstehen

$$(9a) \quad f_M = \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m v^2}{2kT}}$$

schreiben wir  $F$  folgendermaßen:

$$F = n f_M e^{\frac{m}{2kT} (2v_y w - w^2)}.$$

Nun ist  $\frac{m}{2} v^2$  von der Größenordnung  $kT$  und da  $w \ll \bar{v}$  ist, wird der Exponent von  $e$  eine kleine Größe. Wir entwickeln ihn daher und behalten nur das lineare Glied in  $w$  bei (die quadratischen Glieder würden bei der Integration ohnehin herausfallen); dabei setzen wir für  $v_y$  seinen Wert  $v \sin \Theta \cos \varphi$  ein (vgl. den Wert (8) für  $G$ ):

$$(9b) \quad F = n f_M \left( 1 + \frac{m v w}{k T} \sin \Theta \cos \varphi \right).$$

die Beschaffenheit und die Temperatur bestehen, die man in Wirklichkeit im Punkte  $P$  findet. Ist nun der tatsächlich für  $P$  geltende Wert  $N$  dem Werte  $N_0$  gleich, der in diesem gedachten Fall bestehen würde? Im allgemeinen wird man das nicht behaupten können. Indes wollen wir annehmen, daß sowohl der elektrische Strom wie auch das Temperaturgefälle sehr schwach sind, und daß die Natur des Metalles sich äußerst langsam von Punkt zu Punkt ändert. Sind diese verschiedenen Ursachen, die eine Abweichung des Wertes  $N$  von  $N_0$  herbeiführen könnten, so gering<sup>1)</sup>, daß man sie als unendlich klein betrachten und Größen, die im Vergleich mit ihnen zweiter Ordnung sind, vernachlässigen darf, so zeigt eine einfache Überlegung, daß  $N = N_0$  gesetzt werden darf. Wir bezeichnen fernerhin die Zahl mit  $N$ , betrachten sie aber als eine völlig durch die an der betrachteten Stelle vorhandene Beschaffenheit des Metalls und durch die jeweilige Temperatur bestimmte Größe.

Versucht man nun auf Grund dieser Anschauungen die Theorie der in Frage stehenden Erscheinungen zu entwickeln, so stellt sich heraus, daß man für die in Betracht kommenden Größen nicht so ganz bestimmte Werte erhalten kann, wie nach der älteren Form der Theorie. Die Art und Weise, wie z. B. die elektrische und die thermische Leitfähigkeit von verschiedenen Umständen abhängen und infolgedessen miteinander verknüpft sind, werden wir, eben weil wir die Änderung der Bewegungsrichtung bei den Zusammenstößen unbestimmt lassen, nicht angeben können. Indes gibt es *eine* Frage, zu deren Beantwortung unsere Ansätze ausreichen; auf diese werden wir uns daher beschränken.<sup>2)</sup> Man kann nämlich zeigen, daß die thermoelektrischen Größen der bekannten, aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik abgeleiteten Beziehung genügen müssen.

Dieses zu beweisen ist deshalb nicht überflüssig, weil in der Elektronentheorie die Gültigkeit jener Relation keineswegs selbstverständlich ist. Da nämlich unsere Auffassungen auf einen engen Zusammenhang zwischen den thermoelektrischen Erscheinungen und der Wärmeleitung schließen lassen, so ist es nicht gerechtfertigt, wie es in der klassischen Theorie der Thermoelektrizität geschieht, von vornherein von der irreversiblen Wärmeleitung zu abstrahieren. M. a. W., jene klassische Theorie und ebenso die ihr äquivalenten neueren sta-

1) Es genügt, daß in zwei Punkten, deren Entfernung von der Größenordnung der freien Weglänge der Elektronen ist, der Zustand äußerst wenig verschieden ist.

2) Wegen dieser Beschränkung muß von einer Besprechung der sehr reichhaltigen neueren Literatur über die Elektronentheorie der Metalle abgesehen werden.

tistischen Theorien beschränken sich auf Gleichgewichtszustände, und ein solcher liegt eben in der Thermokette nicht vor.

Der elektronentheoretischen Betrachtung lassen wir eine mehr phänomenologisch gehaltene vorangehen.

Wir fassen eine lineare Thermokette ins Auge und bestimmen die Lage eines Punktes oder eines senkrechten Querschnitts durch die längs der Kette gemessene Entfernung  $x$  von einem festen Punkte. Um nicht die homogenen Teile der Kette und die Kontaktstellen getrennt behandeln zu müssen, wollen wir uns denken, daß die Eigenschaften des Metalles sich stetig mit  $x$  ändern, und zwar soll diese Änderung sogar an den Kontaktstellen eine so langsame sein, daß auch hier in jedem Punkt die oben besprochene Gleichheit von  $N$  und  $N_0$  angenommen werden darf.<sup>1)</sup>

Die Zahl  $N$  der freien Elektronen pro Volumeneinheit wird schon dann, wenn kein Temperaturgefälle besteht, von Punkt zu Punkt veränderlich sein. Zu dieser Veränderung kommt aber in allgemeineren Fällen noch die von dem Temperaturgefälle herrührende hinzu, und offenbar dürfen wir für jeden Punkt  $P$  der Kette setzen

$$(1) \quad \frac{dN}{dx} = \left(\frac{dN}{dx}\right)_1 + \left(\frac{dN}{dx}\right)_2,$$

wo  $\left(\frac{dN}{dx}\right)_1$  die Änderung bedeutet, die bestehen würde, wenn an der betrachteten Stelle kein Temperaturgefälle bestände, und das letzte Glied diejenige Änderung von  $N$ , mit der man es zu tun haben würde, wenn zwischen dem Querschnitt  $P$  und einem unendlich benachbarten  $P'$  die Temperatur sich in der tatsächlich bestehenden Weise änderte, die Natur des Metalles aber an allen Stellen dieselbe wäre. Für dieses letzte Glied kann man schreiben

$$(2) \quad \left(\frac{dN}{dx}\right)_2 = \frac{dN}{dT} \cdot \frac{dT}{dx},$$

wo sich  $\frac{dN}{dT}$  auf ein homogenes Metall von der Beschaffenheit, welche die Substanz in  $P$  hat, bezieht.<sup>2)</sup>

1) Bestände an einer Kontaktstelle wirkliche Diskontinuität, so stieße die mathematische Behandlung auf große Schwierigkeiten. Man kann indes aus dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik folgern, daß die Erscheinungen von der Art und Weise, wie das eine Metall in das andere übergeht, unabhängig sein müssen.

2) Um sich von der Unbestimmtheit zu befreien, die Ausdrücken wie „die Beschaffenheit“ oder „Natur“ des Metalles anhaftet, kann man sich vorstellen, daß zur Kennzeichnung des an irgendeiner Stelle bestehenden Zustandes nebst der Temperatur eine oder mehrere Zahlen angegeben werden können. Diese könnten z. B. das Maß liefern für ein Mischungsverhältnis oder für die Operationen, denen das Metall unterworfen gewesen ist.

Auf die freien Elektronen können gewisse Kräfte wirken, einmal solche, die von einem elektrischen Felde (also von einem längs der Kette bestehenden Potentialgefälle) herrühren, und dann vielleicht auch „Molekularwirkungen“, von den Metallatomen ausgehende Anziehungen oder Abstoßungen. Mit diesen letzteren Kräften sind hier nicht etwa die bei den Zusammenstößen auftretenden gemeint, sondern solche, die sich auf etwas größere, wenn auch stets sehr kleine Entfernungen hin erstrecken, und die man den von Laplace in die Kapillaritätstheorie eingeführten Kräften vergleichen kann. Ist ihr Wirkungsgesetz derart, daß die Wirkungssphäre als mit Metall gefüllt angesehen werden kann, so werden sie sich nur in einem nicht homogenen Metall, also an den Kontaktstellen bemerklich machen. Wir bezeichnen mit  $X$  die in der  $x$ -Richtung auf ein Elektron wirkende Gesamtkraft.

Es ist nun von Wichtigkeit zu bemerken, daß in einem nicht homogenen, aber überall gleich temperierten Metall die Kraft  $X$  eine bestimmte Größe haben muß, wenn kein elektrischer Strom bestehen soll. Diese Kraft, die notwendig ist, um bei Abwesenheit eines Temperaturgefälles das Zustandekommen einer Elektrizitätsbewegung zu verhindern, möge die Größe  $K$  haben.

Wir betrachten jetzt den Fall, daß kein elektrisches Gleichgewicht besteht, und daß also ein Querschnitt, den wir zur Betrachtung auswählen, von einem gewissen elektrischen Strom  $i$  durchflossen wird: die Intensität dieses Stromes berechnet sich aus der Ladung der den Querschnitt in der Zeiteinheit durchsetzenden Elektronen.

Im allgemeinen wird zu gleicher Zeit ein Wärmestrom  $w$  bestehen, der sich aus der kinetischen Energie dieser Elektronen berechnen ließe. Da nun im Falle  $\frac{dT}{dx} = 0$ ,  $X - K = 0$  sowohl  $i$  wie auch  $w$  Null sind, so liegt es nahe, von folgendem Ansatz auszugehen:

$$(3) \quad i = \left\{ \alpha \frac{dT}{dx} + \beta (X - K) \right\} \omega,$$

$$(4) \quad w = \left\{ -\gamma \frac{dT}{dx} + \delta (X - K) \right\} \omega,$$

wo  $\omega$  die Größe des Querschnitts bedeutet. Die Koeffizienten  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  sind für jedes Metall, also an jeder Stelle unserer Kette, bestimmte Funktionen der Temperatur.

In diesen Zahlen lassen sich nun sämtliche aus den Beobachtungen ableitbare Größen, die elektrische und die thermische Leitfähigkeit, die Thermokraft, die Peltier- und Kelvinwärme ausdrücken. Setzt man z. B. in (3)  $\frac{dT}{dx} = 0$ ,  $K = 0$ , so erhält man für die elektrische Leitfähigkeit eines homogenen Metalls

$$(5) \quad \sigma = \beta.$$



Aus (3) ergibt sich ferner

$$(6) \quad X = \frac{i}{\beta \omega} + K - \frac{\alpha}{\beta} \frac{dT}{dx}$$

und aus (4), wenn man diesen Wert einsetzt,

$$(7) \quad w = \frac{\delta}{\beta} i - \left( \gamma + \frac{\alpha \delta}{\beta} \right) \omega \frac{dT}{dx}.$$

Das letzte Glied bestimmt offenbar die Wärmeleitung in einem Stabe, durch den kein elektrischer Strom fließt, und man hat also für die unter diesen Umständen gemessene Leitfähigkeit für Wärme

$$(8) \quad \kappa = \gamma + \frac{\alpha \delta}{\beta}.$$

Zu einem Ausdruck für die Thermokraft  $E$  gelangt man, wenn man die Gleichung (6), nachdem man sie mit  $dx$  multipliziert hat, über die ganze Kette herum integriert. Da nämlich die in  $X$  enthaltene elektrische Kraft von einem Potential abhängt, und dasselbe auch von der oben als „Molekularwirkung“ bezeichneten Kraft angenommen werden darf, so verschwindet  $\int X dx$ , und es wird mit Rücksicht auf (5)

$$i \int \frac{dx}{\omega} = \int \left( \frac{\alpha}{\beta} \frac{dT}{dx} - K \right) dx.$$

Da nun der Faktor von  $i$  den Widerstand der Kette bedeutet, so ist offenbar

$$E = \int \left( \frac{\alpha}{\beta} \frac{dT}{dx} - K \right) dx.$$

Man kommt zu diesem Ausdruck auch, wenn man sich die Kette geöffnet denkt, und in der Voraussetzung, daß die Enden aus demselben Metall bestehen, und die gleiche Temperatur haben, die zwischen ihnen bestehende Potentialdifferenz berechnet.

Wir wollen uns hierbei nicht weiter aufhalten, sondern uns der Frage zuwenden, welcher Bedingung die Größen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  genügen müssen, damit die thermoelektrischen Größen die aus dem zweiten Hauptsatze abgeleitete Beziehung befriedigen. Um hierüber zu entscheiden, betrachten wir die in einem Element  $dx$  in der Zeiteinheit entwickelte Wärme, d. h. die Wärme, welche man dem Elemente entziehen muß, um den Zustand stationär zu erhalten. Sie setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Der erste entspricht der Arbeit der auf die Elektronen wirkenden Kraft  $X$ , der zweite aber rührt daher, daß am einen Ende des Elementes nicht dieselbe Wärmemenge hineintritt, die es am anderen Ende verläßt. Für die genannte Arbeit ergibt sich leicht

$$\frac{i}{e} X dx,$$



wenn  $e$  die Ladung eines Elektrons ist, und man findet also für die gesuchte Wärmeentwicklung

$$(9) \quad \left( \frac{i}{e} X - \frac{dw}{dx} \right) dx.$$

Nebenbei bemerken wir, daß dieser Ausdruck, über die ganze Kette integriert, wie es sein muß, den Wert Null liefert.

Wenn wir jetzt für  $X$  und  $w$  die Werte (6) und (7) benutzen, so zerfällt (9) in drei Teile:

$$(10) \quad \frac{i^2}{\beta e \omega} dx, \\ i \left\{ \frac{1}{e} K - \left[ \frac{\alpha}{e\beta} \frac{dT}{dx} + \frac{d}{dx} \left( \frac{\delta}{\beta} \right) \right] \right\} dx,$$

und

$$\frac{d}{dx} \left\{ \left( \gamma + \frac{\alpha\delta}{\beta} \right) \omega \frac{dT}{dx} \right\} dx,$$

von denen der erste die Joule-Wärme darstellt, während der letzte, da er ganz unabhängig von  $i$  ist, auf Rechnung der Wärmeleitung zu schreiben ist. Diese Teile lassen sich denn auch nach (5) und (8) in den beiden Leitfähigkeiten ausdrücken.

In dem zweiten Teil stecken die Peltier- und die Kelvin-Wärme, und wenn nun diese Größen der bekannten thermodynamischen Beziehung genügen sollen, so muß man Null erhalten, wenn man (10) durch  $T$  dividiert und dann über die geschlossene Kette integriert. Also:

$$\int \frac{1}{T} \left\{ \frac{1}{e} K - \left[ \frac{\alpha}{e\beta} \frac{dT}{dx} + \frac{d}{dx} \left( \frac{\delta}{\beta} \right) \right] \right\} dx = 0,$$

oder, wenn man das Glied

$$- \frac{1}{T} \frac{d}{dx} \left( \frac{\delta}{\beta} \right) dx$$

partiell integriert,

$$(11) \quad \int \frac{1}{T} \left\{ \frac{1}{e} K - \left( \frac{\alpha}{e\beta} + \frac{\delta}{T\beta} \right) \frac{dT}{dx} \right\} dx = 0.$$

Es handelt sich jetzt darum, diese Gleichung aus der Elektronentheorie abzuleiten.

Zunächst läßt sich, wenn wir für die mittlere kinetische Energie eines Elektrons in einem auf der Temperatur  $T$  gehaltenen Metall den Ausdruck  $\frac{3}{2} kT$  einführen, der Wert von  $K$  angeben. Es ist dies nämlich, wie gesagt, die Kraft, die in der  $x$  Richtung wirken muß, um bei Abwesenheit eines Temperaturgefälles die Elektronen, die an jeder Stelle eine bestimmte, mit  $x$  veränderliche „Dichte“  $N$  aufweisen müssen, im Gleichgewicht zu halten, und die dafür erforderliche Bedingung können wir aufstellen, ohne daß wir auf die Zusammenstöße

zu achten brauchen. Ist  $p$  der „Druck“ im Elektronensystem, so lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$NK - \frac{dp}{dx} = 0,$$

oder, da wir für den Druck zwei Drittel der pro Volumeneinheit vorhandenen kinetischen Energie, also  $kNT$  ansetzen dürfen,

$$(12) \quad \begin{aligned} NK - kT \left( \frac{dN}{dx} \right)_1 &= 0, \\ K &= kT \left( \frac{d \log N}{dx} \right)_1. \end{aligned}$$

Ebenso wie früher, soll der Index 1 hier andeuten, daß es sich um den Wert der Differentialquotienten bei Abwesenheit eines Temperaturgefälles handelt.

Für die Thermokette, in der ein solches vorhanden ist, gilt die aus (1) und (2) folgende Beziehung

$$\frac{d \log N}{dx} = \left( \frac{d \log N}{dx} \right)_1 + \frac{d \log N}{dT} \frac{dT}{dx},$$

wo sich  $\frac{d \log N}{dT}$  auf die Änderung von  $N$  mit der Temperatur in einem Metall von bestimmter Beschaffenheit bezieht, und wir dürfen somit für  $\frac{1}{T_0} K$  in (11) den Ausdruck

$$\frac{k}{e} \frac{d \log N}{dx} - \frac{k}{e} \frac{d \log N}{dT} \frac{dT}{dx}$$

substituieren. Da nun das erste Glied bei Integration über die geschlossene Kette verschwindet, so verwandelt sich unsere Bedingung in

$$\int \left( -\frac{k}{e} \frac{d \log N}{dT} - \frac{\alpha}{T_0 \beta} - \frac{\delta}{T^2 \beta} \right) \frac{dT}{dx} dx = 0.$$

Die eingeklammerten Größen sind an jeder Stelle nur von der Beschaffenheit und der Temperatur, die das Metall daselbst hat, abhängig, und man sieht nun leicht, daß die notwendige und hinreichende Bedingung für das Erfülltsein der Gleichung darin besteht, daß

$$(13) \quad \frac{\alpha}{T_0 \beta} + \frac{\delta}{T^2 \beta} + \frac{k}{e} \frac{d \log N}{dT} = F(T)$$

eine reine Temperaturfunktion, unabhängig von der Natur des Metalls ist.

Um nun näher auf die Bewegung der Elektronen einzugehen, bedienen wir uns der statistischen Methode. Sie wird uns auf eine Gleichung führen, die genau der den Problemen der Gastheorie zugrunde liegenden Formel entspricht. Nur ist sie einfacher als diese,

weil wir von den wechselseitigen Zusammenstößen der beweglichen Teilchen absehen dürfen.

Zur Veranschaulichung denken wir uns ein Geschwindigkeitsdiagramm, in welchem die Geschwindigkeit jedes Elektrons durch einen vom Koordinatenursprung aus gezogenen Radiusvektor dargestellt wird. Die Koordinaten des Endpunktes dieses Radiusvektors, des „Geschwindigkeitspunktes“, d. h. die Geschwindigkeitskomponenten des betreffenden Elektrons, bezeichnen wir mit  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ , und wir schreiben

$$f(\xi, \eta, \zeta) d\lambda$$

für die Anzahl Elektronen pro Volumeneinheit, deren Geschwindigkeitspunkte in einem Elemente  $d\lambda$  des Diagramms liegen.

Kennt man die Funktion  $f$ , so lassen sich der elektrische Strom  $i$  und der Wärmestrom  $w$  berechnen. Man hat nämlich für die Anzahl der Elektronen, die ein senkrecht zur  $x$ -Achse stehendes Flächenelement  $d\sigma$  pro Zeiteinheit durchsetzen, d. h. für die Differenz der Elektronenzahlen, die nach der positiven und nach der negativen Seite hin wandern,

$$d\sigma \cdot \int \xi f(\xi, \eta, \zeta) d\lambda,$$

wo die Integration über das ganze Geschwindigkeitsdiagramm zu erstrecken ist. Man erhält hieraus den elektrischen Strom, indem man mit der Ladung  $e$  eines Elektrons multipliziert und  $d\sigma$  durch den Querschnitt  $\omega$  ersetzt,

$$i = e\omega \int \xi f(\xi, \eta, \zeta) d\lambda.$$

Um den Wärmestrom zu berechnen, hat man hier statt der Ladung  $e$  eines Teilchens seine kinetische Energie einzuführen. Also, wenn  $r$  die Größe der Geschwindigkeit bedeutet,

$$w = \frac{1}{2} m \omega \int \xi r^2 f(\xi, \eta, \zeta) d\lambda.$$

Die bereits erwähnte Grundgleichung, welcher die Funktion  $f$  genügen muß, hat für einen beliebigen veränderlichen Zustand die Gestalt

$$(14) \quad \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \xi + \frac{\partial f}{\partial y} \eta + \frac{\partial f}{\partial z} \zeta + \frac{1}{m} \frac{\partial f}{\partial \xi} X + \frac{1}{m} \frac{\partial f}{\partial \eta} Y + \frac{1}{m} \frac{\partial f}{\partial \zeta} Z = b - a,$$

wo  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  die Komponenten der auf ein Elektron wirkenden Kraft sind. Von diesen Größen ist vorausgesetzt, daß sie unabhängig von der Geschwindigkeit des Elektrons sind. Was den Ausdruck auf der rechten Seite betrifft, so bedeutet, wenn man mit  $dS$  ein Volumenelement bezeichnet,  $adSd\lambda dt$  die Anzahl der in  $dS$  liegenden und ihre Geschwindigkeitspunkte in  $d\lambda$  habenden Elektronen, die in der Zeit  $dt$  einen Zusammenstoß erleiden, und, indem ihre Geschwindigkeit geändert wird, die Gruppe  $f dS d\lambda$  verlassen. Desgleichen gibt

$b dS d\lambda dt$  die Anzahl der Elektronen an, die zu Anfang der Zeit  $dt$  nicht zu der Gruppe gehören, aber infolge von Zusammenstößen in sie hineintreten. Wir können also sagen,  $b - a$  bestimme die Änderung, welche die Elektronenzahl einer Gruppe  $f d\lambda$  durch Zusammenstöße erleidet.

Da nach unseren Voraussetzungen der Zustand stationär ist, und nur von einer Koordinate  $x$  abhängt, während auch nur in Richtung *dieser* Koordinate eine Kraft wirkt, so vereinfacht sich die Gleichung zu

$$(15) \quad \frac{\partial f}{\partial x} \xi + \frac{1}{m} \frac{\partial f}{\partial \xi} X = b - a.$$

Für jeden Punkt der Kette können wir nun die Form  $f_0$  ins Auge fassen, welche die Funktion  $f$  haben würde, wenn der in dem Punkte bestehende Zustand auch in allen benachbarten Punkten vorkäme. In Wirklichkeit ist dann, da die Natur des Metalls und die Temperatur sich von Ort zu Ort ändern,  $f$  von  $f_0$  verschieden, und wenn wir

$$f = f_0 + \varphi$$

setzen, so wird es sich darum handeln, die Zusatzfunktion  $\varphi$  zu bestimmen. Von ihr hängen die Werte von  $i$  und  $w$  ab, denn da in dem Zustande, auf den  $f_0$  sich bezieht, die Bewegung der Elektronen nach allen Seiten in derselben Weise stattfindet, so muß

$$\int \xi f_0 d\lambda = 0, \quad \int \xi r^2 f_0 d\lambda = 0$$

sein, und man hat also

$$(16) \quad i = e\omega \int \xi \varphi d\lambda,$$

$$(17) \quad w = \frac{1}{2} m \omega \int \xi r^2 \varphi d\lambda.$$

Wie bereits bemerkt wurde, nehmen wir an, daß sowohl die Natur des Metalls wie auch die Temperatur sich längs der Kette nicht zu rasch ändern, und zwar stellen wir uns vor, daß auf einer Strecke von der Größenordnung der freien Weglänge der Elektronen die Änderungen sehr wenig betragen. Es läßt sich zeigen, daß unter diesen Umständen die Zusatzfunktion im Vergleiche mit  $f_0$  sehr kleine Werte hat.<sup>1)</sup> Wir wollen  $\varphi$  als unendlich klein behandeln und Größen, die in bezug auf  $\varphi$  zweiter Ordnung sind, vernachlässigen.

Wäre der Zustand homogen, so wären beide Seiten der Grundgleichung (15) Null. Jetzt aber setzt sich die linke Seite aus den Größen

1) Vgl. H. A. Lorentz, Arch. néerl. **16** (1881), p. 16; Abh. über theor. Physik, I, p. 85.

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} \xi + \frac{1}{m} \frac{\partial f_0}{\partial \xi} X,$$

und

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} \xi + \frac{1}{m} \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} X$$

zusammen, die unendlich klein erster bzw. zweiter Ordnung sind. Wir müssen nämlich die Kraft  $X$ , weil sie mit den Abweichungen vom homogenen Zustande zusammenhängt, als unendlich klein ansehen, und dürfen, mit Rücksicht auf die Langsamkeit, mit der sich der Zustand längs der Kette ändert, den Differentialquotienten irgendeiner Zustandsfunktion nach  $x$  als unendlich klein gegen die Funktion selbst betrachten. Der zweite Ausdruck darf somit vernachlässigt werden.

Was die rechte Seite der Gleichung betrifft, so wäre diese Null für  $f = f_0$ . Wir bezeichnen sie daher mit

$$(b - a)_q$$

wobei der Index  $q$  andeuten soll, daß es sich eben um die Stoßzahlen ändert, wie sie infolge der durch  $q$  bestimmten Abweichung vom Zustande  $f_0$  modifiziert werden.

In der Gleichung

$$(18) \quad (b - a)_q = \frac{\partial f_0}{\partial x} \xi + \frac{1}{m} \frac{\partial f_0}{\partial \xi} X$$

steht jetzt die unbekannte Funktion  $\varphi$  nur auf der linken Seite; der rechts stehende Ausdruck ist, da man den Wert von  $f_0$  angeben kann, als bekannt zu betrachten.

Zu dem Ausdruck  $(b - a)_q$  ist noch zu bemerken, daß man die durch die Zusatzfunktion modifizierten Stoßzahlen  $a$  und  $b$  in der Weise berechnen kann, daß man sich die durch  $f - f_0 + \varphi$  bestimmte Geschwindigkeitsverteilung in einem *homogenen* Metall vorstellt; auf die Änderung des Zustandes von einem Punkt zum anderen braucht man dabei nicht weiter zu achten.

Es empfiehlt sich schließlich, an der Formel (18) zweierlei Umformung vorzunehmen. Erstens ersetzen wir  $\frac{\partial f_0}{\partial x}$  durch

$$\left( \frac{\partial f_0}{\partial x} \right)_1 = \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{dT}{dx}$$

(vgl. die Formeln (1) und (2) für  $N$ ) und  $\frac{\partial f_0}{\partial \xi}$  durch

$$\frac{\xi}{r} \frac{\partial f_0}{\partial r}$$

Letzteres, weil offenbar die Funktion  $f_0$ , die sich auf einen isotropen Zustand bezieht, nur insofern von den Komponenten  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\xi$  abhängt, als diese in  $r$  eingehen. Zweitens läßt sich aus der in dieser Weise erhaltenen Gleichung



$$(19) \quad (b - a)_\varphi = \left( \frac{\partial f_0}{\partial x} \right)_1 \xi + \xi \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{dT}{dx} + \frac{1}{m} \frac{\xi}{r} \frac{\partial f_0}{\partial r} X,$$

indem man die früher mit  $K$  bezeichnete Kraft einführt, das Glied mit  $\left( \frac{\partial f_0}{\partial x} \right)_1$  fortschaffen.

Um das zu zeigen, kehren wir für einen Augenblick zu dem Fall zurück, daß zwar die Natur des Metalls sich von Punkt zu Punkt ändert, ein Temperaturgefälle aber nicht besteht, wobei wir uns denken wollen, daß auf die Elektronen die Kraft  $K$  wirkt, welche das Zustandekommen eines elektrischen Stromes verhindert. Unter diesen Umständen läßt sich das System mit einem einatomigen Gase vergleichen, das überall gleich temperiert ist und auf das in der  $x$ -Richtung eine nur von  $x$  abhängige äußere Kraft  $K$ , etwa die Schwerkraft wirkt. Bekanntlich gilt für die Geschwindigkeitsverteilung in einem solchen Gase das Maxwellsche Gesetz, infolgedessen die linke Seite der Gleichung (14) verschwindet, während die rechte Seite Null ist, weil wir bei der Berechnung von  $a$  und  $b$  von der durch die äußere Kraft hervorgerufenen ungleichmäßigen Dichteverteilung absehen dürfen. Besteht aber eine solche nicht, befindet sich das Gas in einem homogenen Gleichgewichtszustande, so wird jede, einem beliebigen Elemente des Geschwindigkeitsdiagramms entsprechende Molekülgruppe durch Zusammenstöße ebenso viele Teilchen gewinnen wie sie verliert, und also  $a = b$  sein.

Ähnliches gilt von den freien Elektronen unter dem Einflusse der Kraft  $K$ . Wir dürfen annehmen, daß auch für sie  $b - a = 0$  ist, ebenso gut wie es bei einem völlig homogenen Zustande der Fall sein würde, und daß andererseits die Verteilungsfunktion  $f_0$  die dem Maxwellschen Gesetz entsprechende Gestalt hat. Das bringt, wie wir weiter unten noch zeigen werden, die rechte Seite von (19) zum Verschwinden. Es ist somit

$$(20) \quad 0 = \left( \frac{\partial f_0}{\partial x} \right)_1 \xi + \frac{1}{m} \frac{\xi}{r} \frac{\partial f_0}{\partial r} K,$$

und wir erhalten die Grundgleichung unseres Problems in ihrer definitiven Gestalt, wenn wir dies von (19) subtrahieren. Also:

$$(21) \quad (b - a)_\varphi = \xi \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{dT}{dx} + \frac{1}{m} \frac{\xi}{r} \frac{\partial f_0}{\partial r} (X - K).$$

Wendet man diese Gleichung auf eine bestimmte Stelle in der Kette an, so sind  $\frac{\partial f_0}{\partial T}$  und  $\frac{\partial f_0}{\partial r}$  ganz bestimmte Funktionen von  $r$  und  $T$ , die gar nicht mehr zu den für eine andere Beschaffenheit des Metalls geltenden Größen in Beziehung stehen.

Aus der Art und Weise, wie die unbekannte Funktion  $\varphi$  im Ausdruck  $(b - a)_\varphi$  enthalten ist, ersieht man leicht, daß die Gleichung

chung (21) zu der Klasse der Integralgleichungen gehört. Von einer vollständigen Lösung könnte nur dann die Rede sein, wenn wir bestimmte Annahmen über die Vorgänge bei den Zusammenstößen zugrunde legten, und auch dann noch wäre die Aufgabe im allgemeinen mit großen Schwierigkeiten behaftet. Indes genügen unsere allgemeiner gehaltenen Voraussetzungen gerade, um die Form der Lösung so weit anzugeben, wie es für unseren Zweck nötig ist.

Vom physikalischen Standpunkt aus erscheint es gerechtfertigt, dabei die Existenz einer Lösung vorauszusetzen. Genauer ausgedrückt, soll das heißen, daß es eine Funktion  $q$  von  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  gibt, die der Gleichung (21) und zu gleicher Zeit den Nebenbedingungen

$$(22) \quad \int \varphi d\lambda = 0$$

$$(23) \quad \int \varphi r^2 d\lambda = 0$$

genügt.

Auf die erste dieser letzteren führt uns die Bemerkung, daß, wie früher hervorgehoben wurde, die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit bei gegebener Temperatur durch das Bestehen eines Temperaturgefalles und eines elektrischen Stromes nicht geändert wird, und daß somit

$$\int f d\lambda = \int f_0 d\lambda.$$

Hieraus folgt (22), da  $f - f_0 = \varphi$  ist.

Dasselbe wie von der Elektronenzahl dürfen wir auch von der pro Volumeneinheit bestehenden kinetischen Energie der freien Elektronen annehmen. Man hat also

$$\int f r^2 d\lambda = \int f_0 r^2 d\lambda,$$

und hieraus ergibt sich (23).

Um jetzt zu erörtern, inwiefern die Lösung von (21), (22), (23) eindeutig ist, stützen wir uns darauf, daß jeder für die Zusatzfunktion angenommenen Form ein bestimmter Wert — der natürlich eine Funktion von  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  ist — von  $b - a$  entspricht, und daß  $b - a$  sich aus Teilen (Zahlen der Zusammenstöße unter bestimmten Umständen) zusammensetzt, die je einem Werte von  $f$  proportional sind, wobei sich in der Differenz die von  $q$  unabhängigen Glieder heben. Daraus folgt, daß, wenn  $q_1$  und  $q_2$  zwei beliebig gewählte Funktionen sind, die Beziehung gilt

$$(24) \quad (b - a)_{q_1 + q_2} = (b - a)_{q_1} + (b - a)_{q_2},$$

wo die drei Glieder die Werte bedeuten, die sich ergeben, wenn man für die Zusatzfunktion der Reihe nach  $q_1 + q_2$ ,  $q_1$ ,  $q_2$  nimmt. Eine ähnliche Gleichung läßt sich für  $(b - a)_{q_1 - q_2}$  hinschreiben.

Gesetzt nun, es könne den Gleichungen (21), (22) und (23) durch zwei verschiedene Funktionen  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  genügt werden. Dann ist, wenn man

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \psi$$

setzt,

$$(b - a)_{,\psi} = 0,$$

$$\int \psi d\lambda = 0, \quad \int \psi r^2 d\lambda = 0.$$

Man kann hieraus schließen, daß in dem Fall eines homogenen Gleichgewichts die Bedingung, daß jede Gruppe von Elektronen durch Zusammenstöße ebensoviel Teilchen gewinnen wie verlieren soll, nicht ausreichen würde, um bei gegebener Elektronenzahl und gegebener kinetischer Energie die Geschwindigkeitsverteilung zu bestimmen. Man könnte nämlich zu der Funktion  $f_0$ , die eine mögliche Verteilung darstellt, immer die Funktion  $\psi$  addieren.

Dürften wir annehmen, daß für den homogenen Zustand unsere Ansätze zur Bestimmung der Elektronenbewegung genügen, so müßte also  $\psi = 0$  sein, und es könnten auch in dem allgemeineren Fall zwei voneinander verschiedene Lösungen  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  nicht existieren.

Indes wäre die genannte Annahme offenbar unzulässig. Denn da in den von uns zugrunde gelegten Voraussetzungen von Wirkungen, welche die *Größe* der Geschwindigkeit eines Elektrons ändern, gar nicht die Rede ist, so kann man aus diesen Voraussetzungen die Art und Weise, wie größere und kleinere Geschwindigkeiten über die Elektronen verteilt sind, unmöglich ableiten.

Wohl aber scheint es gerechtfertigt, zu sagen, daß unsere Grundvoraussetzungen für den homogenen Zustand nur solche Geschwindigkeitsverteilungen zulassen, bei welchen die Bewegung nach allen Seiten hin in derselben Weise stattfindet, d. h. solche, bei welchen die Funktion  $f$  nur von  $r$  abhängt. Daraus kann man schließen, daß auch die obengenannte Funktion  $\psi$  diese Eigenschaft haben muß, und daß also die aus (21), (22) und (23) abzuleitende Funktion jedenfalls bis auf ein Glied dieser Art bestimmt ist. Ein solches Glied hat aber auf unsere Resultate keinen Einfluß, da es, eben weil es nur von  $r$  abhängt, nach den Formeln (16) und (17) nichts zu den Werten von  $i$  und  $w$  beiträgt.

Wenn man unter Annahme irgendeiner Zusatzfunktion  $\varphi$  und also der Verteilungsfunktion  $f = f_0 + \varphi$  die Differenz  $b - a$  für bestimmte Werte von  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  berechnen will, so kommt dabei zunächst die Zahlreichkeit der Elektronengruppe  $(\xi, \eta, \zeta)$  in Betracht, daneben aber auch die Zahlreichkeit aller derjenigen Gruppen  $(\xi', \eta', \zeta')$ , deren Geschwindigkeit  $(\xi', \eta', \zeta')$  durch einen Zusammenstoß in  $(\xi, \eta, \zeta)$

übergeführt werden kann. Es ergibt sich nun eine erhebliche Vereinfachung aus unserer Annahme, daß bei einem Zusammenstoß die Größe der Geschwindigkeit ungeändert bleibt. Sie hat zur Folge, daß in die Differenz  $b - a$  nur solche Funktionswerte  $f(\xi', \eta', \zeta')$  eingehen, für welche  $v^2 = \xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2$  der den ausgewählten Werten  $\xi, \eta, \zeta$  entsprechenden Geschwindigkeit gleich ist.

Geometrisch läßt sich dies so ausdrücken. Wir beschreiben um den Ursprung des Geschwindigkeitsdiagramms eine Kugeloberfläche  $S$  mit einem bestimmten, beliebig gewählten Radius  $r$ . Wenn wir dann  $b - a$  für einen Punkt  $P$  dieser Kugel berechnen wollen, so kommen dabei nur die Werte der Funktion  $f$  auf der Oberfläche der Kugel in Betracht. Wir können also die Gleichung (21) lösen, indem wir uns zunächst auf eine einzige derartige Fläche beschränken.

Es läßt sich nun der für  $b - a$  vorgeschriebene Wert, nämlich die rechte Seite der Gleichung (21) für die Fläche  $S$  darstellen in der Gestalt

$$Q\lambda,$$

wo  $\lambda$  der Kosinus des Winkels ist, den der Radiusvektor des betrachteten Punktes mit der  $x$ -Achse bildet, während  $Q$  in allen Punkten von  $S$  denselben Wert hat. Der Wert der Funktion  $b - a$  ist also auf der Kugel symmetrisch um die  $x$ -Achse herum verteilt, und es ist klar, daß auch die Funktion  $\varphi$  dieselbe Symmetrie aufweisen muß, und daß man also setzen darf

$$\varphi = F(\lambda),$$

wo  $F$  eine näher zu bestimmende Funktion ist. Um sie zu finden, bemerken wir, daß, wenn auf der rechten Seite von (21) nicht der Ausdruck  $Q\lambda$ , sondern  $Q\mu$  oder  $Q\nu$  stände, wo  $\mu$  und  $\nu$  die Kosinus der Winkel zwischen dem obengenannten Radiusvektor und der  $y$ -, bzw. der  $z$ -Achse bedeuten, der Gleichung durch  $\varphi = F(\mu)$  oder  $\varphi = F(\nu)$  genügt werden würde.

Es seien nun  $l, m, n$  die Richtungskonstanten einer beliebigen vom Ursprunge aus gezogenen Geraden, und  $\sigma$  der Kosinus des Winkels, den der nach irgendeinem Punkte der Kugel gezogene Radiusvektor mit dieser Geraden bildet. Stünde dann auf der rechten Seite von (21) der Ausdruck  $Q\sigma$ , so wäre

$$\varphi = F(\sigma)$$

eine Lösung. Da aber

$$\sigma = l\lambda + m\mu + n\nu$$

ist, so folgt aus der in (24) ausgedrückten Eigenschaft, daß auch

$$\varphi = lF(\lambda) + mF(\mu) + nF(\nu)$$

eine Lösung ist. Mit Rücksicht auf das oben über die Differenz zweier Werte von  $\varphi$  Gesagte können wir also schließen, daß

$$F(l\lambda + m\mu + n\nu) - lF(\lambda) - mF(\mu) - nF(\nu) = S$$

unabhängig von  $\lambda, \mu, \nu$  sein muß.

Diese Gleichung muß bei festgehaltenen  $l, m, n$  für alle Werte von  $\lambda, \mu, \nu$  gelten, und indem wir sie nach diesen Größen differenzieren, zeigt sich, daß für alle mit der Beziehung

$$\lambda d\lambda + \mu d\mu + \nu d\nu = 0$$

verträglichen Werte von  $d\lambda, d\mu, d\nu$

$$l[F'(l\lambda + m\mu + n\nu) - F'(\lambda)]d\lambda + m[F'(l\lambda + m\mu + n\nu) - F'(\mu)]d\mu + n[F'(l\lambda + m\mu + n\nu) - F'(\nu)]d\nu = 0$$

sein muß. Daraus folgt

$$(25) \quad \begin{aligned} \frac{l}{\lambda} [F'(l\lambda + m\mu + n\nu) - F'(\lambda)] &= \frac{m}{\mu} [F'(l\lambda + m\mu + n\nu) - F'(\mu)] \\ &= \frac{n}{\nu} [F'(l\lambda + m\mu + n\nu) - F'(\nu)]. \end{aligned}$$

Diese Gleichung muß für alle Werte von  $l, m, n, \lambda, \mu, \nu$  bestehen. Setzt man  $l = \lambda, m = \mu, n = \nu$ , so liefert sie

$$F''(\lambda) = F''(\mu) = F''(\nu),$$

woraus folgt, daß  $F''$  eine Konstante  $C'$  ist, wodurch offenbar auch im allgemeinen der Bedingung (25) genügt ist.

Es ist nun ferner

$$F'(\lambda) = C'\lambda + C''$$

und also

$$\varphi = C'\lambda + C''$$

eine Lösung der Gleichung (21). Ebenso wie  $C'$  ist auch  $C''$  auf der Kugelfläche  $S$  konstant. Die beiden Größen können aber von der einen Kugelfläche zur anderen variieren und sind also als Funktionen von  $r$  zu betrachten.

Das Glied  $C''$  brauchen wir aus dem bereits angegebenen Grunde nicht weiter zu berücksichtigen. Was aber das Glied  $C'\lambda$  betrifft, so entsteht dieses aus der in (21) rechts stehenden Größe, für die wir  $Q\lambda$  schrieben, durch Multiplikation mit  $\frac{C'}{Q}$ , was offenbar eine Funktion von  $r$  ist. Bezeichnen wir diese mit  $\chi(r)$ , so erhalten wir schließlich als Lösung von (21)

$$\varphi = \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{dT}{dx} + \frac{1}{m} \frac{1}{r} \frac{\partial f_0}{\partial r} (X - K) \right\} \chi(r),$$

wobei nur noch zu bemerken ist, daß dies auch den Nebenbedingungen (22) und (23) genügt.



Für den elektrischen Strom  $i$  und den Wärmestrom  $w$  ergibt sich nunmehr nach (16) und (17)

$$i = e \omega \int \left\{ \xi^2 \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{d T}{d x} + \frac{1}{m} \xi^2 \frac{\partial f_0}{\partial r} (X - K) \right\} \chi(r) d\lambda,$$

$$w = \frac{1}{2} \omega \int \left\{ m \xi^2 r^2 \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{d T}{d x} + \xi^2 r \frac{\partial f_0}{\partial r} (X - K) \right\} \chi(r) d\lambda.$$

In den Integralen dürfen wir hier  $\xi^2$  durch  $\frac{1}{3} r^2$  ersetzen, und die Vergleichung mit den Ausdrücken (3) und (4) führt dann zu folgenden Werten der Koeffizienten  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ :

$$\alpha = \frac{1}{3} e \int r^2 \frac{\partial f_0}{\partial T} \chi(r) d\lambda,$$

$$\beta = \frac{e}{3m} \int r \frac{\partial f_0}{\partial r} \chi(r) d\lambda,$$

$$\gamma = -\frac{1}{6} m \int r^4 \frac{\partial f_0}{\partial T} \chi(r) d\lambda,$$

$$\delta = \frac{1}{6} \int r^3 \frac{\partial f_0}{\partial r} \chi(r) d\lambda.$$

Um die Beziehung (13) zu prüfen, wollen wir für  $f_0$  die dem Maxwell'schen Gesetze entsprechende Funktion einführen, wobei allerdings zu bemerken ist, daß wir diese aus unseren Grundannahmen nicht ableiten können. Vielmehr bleibt, wie bereits hervorgehoben wurde,  $f_0$  unbestimmt, solange wir keine Änderungen der Größe der Geschwindigkeiten zulassen. Man kann sich indes vorstellen, daß andere Wirkungen, die in so geringem Maße auftreten, daß sie bei der oben durchgeführten Bestimmung der Zusatzfunktion  $\varphi$  nicht in Betracht kommen, eine bestimmte Form von  $f_0$  zur Folge haben. Es könnten das Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Atomen sein, die einen Austausch von Energie herbeiführen; ein solcher Austausch muß ja unzweifelhaft stattfinden, obgleich er in den hier zugrunde gelegten Voraussetzungen keine Rolle spielt. Auch könnte man an die wechselseitigen Zusammenstöße zwischen den freien Elektronen denken.

Nach dem Maxwell'schen Gesetze ist zu setzen

$$(26) \quad f_0 = N \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m r^2}{2 k T}},$$

ein Ansatz, mittels dessen man jetzt nachträglich zeigen kann, daß der Gleichung (20) genügt wird, wenn man für  $K$  den Wert (12) einführt.

Es ergibt sich weiter aus demselben

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = \left( \frac{d \log N}{d T} - \frac{3}{2 T} + \frac{m r^2}{2 k T^2} \right) f_0,$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial r} = -\frac{m r}{k T} f_0,$$

und wir schließen hieraus, daß

$$\alpha = \left( \frac{1}{3} e \frac{d \log N}{dT} - \frac{e}{2T} \right) \int r^2 f_0 \chi(r) d\lambda + \frac{e m}{6k T^2} \int r^4 f_0 \chi(r) d\lambda,$$

$$\beta = - \frac{e}{3k T} \int r^2 f_0 \chi(r) d\lambda,$$

$$\delta = - \frac{m}{6k T} \int r^4 f_0 \chi(r) d\lambda$$

ist. Setzt man diese Werte in die linke Seite der Gleichung (13) ein, so erhält man  $\frac{3k}{2eT}$ , was wirklich unabhängig von der Natur des Metalls ist.

Ich will nicht unterlassen zu bemerken, daß die Übereinstimmung der Werte von  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\delta$  mit der thermodynamischen Beziehung nur dadurch erreicht werden konnte, daß für den Gleichgewichtszustand das Maxwellsche Verteilungsgesetz angenommen wurde, daß aber der Wert der Konstanten  $k$  in den vorstehenden Betrachtungen keine Rolle spielt.

Die Kenntnis der Funktion  $\chi(r)$  war für unseren Zweck nicht nötig. Man wird sie aber nicht entbehren können, wenn man bestimmte Werte für  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , sowie für die Leitfähigkeiten erhalten will; dann muß man speziellere Annahmen über die Wirkung bei den Zusammenstößen versuchen. Solange man sich davon enthält, kann man auch das Wiedemann-Franzsche Gesetz nicht ableiten. Es läßt sich sogar durch die Betrachtung eines geeigneten besonderen Falles zeigen, daß es im allgemeinen nicht gelten kann. Es wäre demnach als eine Näherungsregel anzusehen.

Es mögen zum Schluß noch einige weitere Probleme kurz besprochen werden.

Erstens wollen wir die Grundgleichung (14), oder vielmehr die allgemeinere Gleichung

$$(27) \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \xi + \frac{\partial f}{\partial y} \eta + \frac{\partial f}{\partial z} \zeta + \frac{1}{m} \frac{\partial(fX)}{\partial \xi} + \frac{1}{m} \frac{\partial(fY)}{\partial \eta} + \frac{1}{m} \frac{\partial(fZ)}{\partial \zeta} = b - a,$$

die in denjenigen Fällen gilt, wo  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  von  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  abhängen, auf ein Metall anwenden, das sich in einem homogenen magnetischen Felde befindet. Sind  $\mathfrak{H}_x$ ,  $\mathfrak{H}_y$ ,  $\mathfrak{H}_z$  die Komponenten des Feldes, so hat man für die auf ein freies Elektron wirkende Kraft

$$X = \frac{e}{c} (\eta \mathfrak{H}_z - \zeta \mathfrak{H}_y), \quad Y = \frac{e}{c} (\zeta \mathfrak{H}_x - \xi \mathfrak{H}_z), \quad Z = \frac{e}{c} (\xi \mathfrak{H}_y - \eta \mathfrak{H}_x),$$

wo  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.

Wir gehen nun auf (3c) zurück und integrieren zunächst  $FG$  nach  $\varphi$  (von  $0$  und  $\lambda$  nehmen wir weiterhin an, daß sie räumlich konstant sind). Nach (8) und (9b) ergibt sich

$$\int_0^{2\pi} FG d\varphi = \frac{n\pi m^2 v^2 w}{kT} f_M \sin^2 \Theta.$$

Um die Integration nach  $\Theta$  auszuführen, müssen wir berücksichtigen, daß sich  $w$  in der  $x$ -Richtung langsam ändert ( $T$  ist bei dem Problem der Reibung konstant). Wir haben also

$$w = w_0 + x \left( \frac{dw}{dx} \right)_0 = w_0 + l \cos \Theta \left( \frac{dw}{dx} \right)_0.$$

Nach (3c) ist zu bilden:

$$\begin{aligned} & \int_0^\pi \sin \Theta \cos \Theta d\Theta \int_0^{2\pi} d\varphi FG \\ &= \frac{\pi n m^2 v^2}{kT} f_M \left\{ w_0 \int_0^\pi \sin^3 \Theta \cos \Theta d\Theta + l \left( \frac{dw}{dx} \right)_0 \int_0^\pi \sin^3 \Theta \cos^2 \Theta d\Theta \right\} \\ &= \frac{4\pi}{15} \frac{n m^2 v^2 l}{kT} f_M \left( \frac{dw}{dx} \right)_0, \end{aligned}$$

indem das erste der nach  $\Theta$  genommenen Integrale Null, das zweite  $\frac{4}{15}$  ist. Um schließlich in (3c) auch die Integration nach  $l$  auszuführen, haben wir zu berechnen:

$$\int_0^\infty dl \int_0^\pi \sin \Theta \cos \Theta d\Theta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{FG}{e^{-\frac{l}{\lambda}}} = \frac{4\pi}{15} \frac{n m^2 v^2}{kT} f_M \left( \frac{dw}{dx} \right)_0 \int_0^\infty \frac{l}{\lambda} e^{-\frac{l}{\lambda}} dl.$$

Das hier noch vorkommende Integral ist gleich  $\lambda$ , wenn wieder  $\lambda$  als räumlich konstant behandelt wird. Somit im ganzen nach (3c)

$$-\mathfrak{B} = \frac{4\pi}{15} \frac{n m^2}{kT} \left( \frac{dw}{dx} \right)_0 \int_0^\infty f_M \lambda v^5 dv.$$

Für den Reibungskoeffizienten ergibt sich also:

$$(10) \quad \eta = \frac{4\pi}{15} \frac{n m^2}{kT} \int_0^\infty f_M \lambda v^5 dv.$$

Das letzte Integral ist keine reine Zahl, sondern hängt ebenso wie  $f_M$  und  $\lambda$  von  $T$  ab. Um diese Abhängigkeit hervortreten zu lassen, führen wir eine neue Integrationsvariable ein

$$(11) \quad u = v \sqrt{\frac{m}{2kT}}.$$

Dann ist nach (9a)

$$(11a) \quad \begin{aligned} f_M v^2 dv &= \pi^{-\frac{3}{2}} e^{-u^2} u^2 du, \\ f_M v^5 dv &= \left( \frac{2kT}{\pi m} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-u^2} u^5 du. \end{aligned}$$

Es handelt sich aber weiter um die Temperaturabhängigkeit von  $\lambda$ . Nach dem hier vorgeschlagenen Standpunkt, von dem aus  $\lambda$  als erfahrungsmäßiger „Absorptionskoeffizient“ angesehen werden sollte, können wir darüber gar nichts aussagen. Wir müssen daher ein wenig spezialisieren, und zwar wollen wir annehmen, daß  $n\lambda$  von  $v$  und  $T$  nur in der Verbindung  $u$  abhängt:

$$(11b) \quad n\lambda = \Phi(u)$$

wie es bei harten elastischen Kugeln der Fall sein würde. In diesem Falle wird für  $\Phi(u)$  der Wert gefunden, dessen besondere Form übrigens für das Folgende gleichgültig ist:

$$(11c) \quad \Phi(u) = \frac{u^2}{V\pi\sigma^2\psi(u)}, \quad \psi(u) = ue^{-u^2} + (1 + 2u^2) \int_0^u e^{-x^2} dx,$$

wo  $\sigma$  die Molekülgröße bedeutet.

Aus (10) ergibt sich nun wegen (11a, b)

$$(12) \quad \eta = \frac{8}{15} \left( \frac{2mkT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty \Phi(u) e^{-u^2} u^5 du.$$

Noch sei bemerkt, daß die Anleihe (11b) aus der Theorie der elastischen Kugeln die frühere Annahme zur Folge hat, wonach  $\lambda$  räumlich konstant sein sollte. Unbefriedigend bleibt aber bei dieser Behandlung des Reibungskoeffizienten vor allem das Beibehalten der Voraussetzung 3), der (in Wirklichkeit nur angenäherten) Gültigkeit des Maxwellschen Verteilungsgesetzes.

## 6. Genauere Berechnung des Wärmeleitungskoeffizienten.

Bei der Wärmeleitung in einatomigen Gasen ist  $G = \frac{m}{2} v^2$ . Von dem Azimut  $\varphi$  ist alles in Strenge unabhängig, da der Zustand um die  $x$ -Achse symmetrisch sein soll. Alle vorkommenden Größen hängen nur von  $x$  ab, und zwar durch Vermittlung von  $T$ . In diesem Falle ist daher Gl. (4) in Strenge richtig. Indem wir hier  $\frac{d}{dx} = \frac{dT}{dT} \frac{dT}{dx}$  setzen und von dem Wärmefluß  $\mathcal{G} = -\kappa \frac{dT}{dx}$  sogleich zu dem Wärmeleitungskoeffizienten  $\kappa$  übergehen, haben wir

$$(13) \quad \kappa = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \frac{dFG\lambda}{dT} v^3 dv.$$

Wir nehmen wieder die angenäherte Gültigkeit der Maxwellschen Verteilung an und setzen  $F = n f_M$ . Wir tun also so, als ob an jeder Stelle dieselbe Verteilung herrschte, wie wenn  $T$  überall den Wert dieser Stelle hätte (langsame Veränderlichkeit von  $T$ ). Dann wird

$$(13a) \quad \kappa = \frac{2\pi m}{3} \int_0^{\infty} \frac{d n \lambda f_M}{dT} v^5 dv.$$

Um die Differentiation nach  $T$  ausführen zu können, müssen wir die Temperaturabhängigkeit von  $n\lambda$  kennen. Wir machen in der Hinsicht wieder die Annahme (11b). Mit Rücksicht auf (11) und (11a) ergibt sich

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{2m}{3\sqrt{\pi}} \left( \frac{2kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{d}{dT} \left\{ \Phi(u) e^{-u^2} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \right\} u^5 du \\ &= \frac{2m}{3\sqrt{\pi}} \left( \frac{2kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \left\{ -\frac{3}{2T} \Phi(u) e^{-u^2} - \frac{u}{2T} \frac{d}{du} (\Phi(u) e^{-u^2}) \right\} u^5 du, \end{aligned}$$

indem nach (11) gilt

$$\frac{d}{dT} = -\frac{u}{2T} \frac{d}{du}.$$

Also

$$\kappa = -\frac{m}{3\sqrt{\pi} T} \left( \frac{2kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \left\{ 3u^5 \Phi(u) e^{-u^2} + u^6 \frac{d}{du} (\Phi(u) e^{-u^2}) \right\} du$$

und nach einer partiellen Integration:

$$(13b) \quad \kappa = \frac{2k}{m} \left( \frac{2mkT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} \Phi(u) e^{-u^2} u^5 du.$$

Durch Vergleich von (12) und (13b) folgt nun

$$(14) \quad \frac{\kappa}{\eta} = \frac{15}{4} \frac{k}{m} = \frac{5}{2} c_v,$$

da bei einatomigen Gasen  $c_v = \frac{3k}{2m}$ .

Bemerkenswert bei diesem Resultat ist zunächst wieder das Herausfallen der freien Weglänge, die durch die Funktion  $\Phi(u)$  repräsentiert wird. Wir können also auch auf Grund der jetzigen Annahmen von einem Analogon zum Wiedemann-Franz'schen Gesetz sprechen. Bemerkenswert ist nicht minder der Zahlenfaktor  $\frac{5}{2}$  in (14), der an die Stelle von 1 in (7) tritt. Dieser Faktor wird sowohl durch ältere Arbeiten von Schwarze und Schultze aus dem Hallenser Institut wie namentlich durch eine umfassende ganz neue



Untersuchung von A. Eucken<sup>1)</sup> experimentell bestätigt. Besonders interessant ist dabei, daß Eucken den Faktor  $\frac{5}{2}$  nicht nur bei den wirklichen einatomigen Gasen (He, A) findet, sondern auch bei dem durch Abkühlung einatomig gewordenen Wasserstoff  $H_2$ , jener wunderbaren Entdeckung der Herren Eucken und Nernst. Auf die sehr einleuchtenden Überlegungen von Eucken für mehratomige Gase, die mit seinen Beobachtungen vortrefflich übereinstimmen, und für diese einen kleineren Wert als  $\frac{5}{2}$  ergeben (für zweiatomige Gase 1,90), sei hier nur hingewiesen.

Den Wert  $\frac{5}{2}$  gab zuerst Maxwell auf Grund seiner konsequenten Theorie der Kraftzentren, die nach der 5. Potenz der Entfernung wirken. Neuerdings bestätigt ihn S. Chapman<sup>2)</sup> für beliebig geartete sphärische Moleküle (Kraftzentren allgemeiner Art oder ausgedehnte elastische Moleküle mit oder ohne Kraftfelder); allerdings zweifelt er selbst in einem Nachtrag die Zuverlässigkeit seiner Resultate an, unter Hinweis auf eine Arbeit von Enskog<sup>3)</sup>, der durch eine ganz ähnliche Methode statt  $\frac{5}{2}$  den Wert 5 findet. Auf den wunden Punkt aller dieser Untersuchungen werden wir sogleich bei der Kritik unserer eigenen Behandlung zurückkommen. Boltzmann begnügt sich aus den unten anzugebenden Gründen mit der elementaren Behandlung (vgl. oben Nr. 4), die statt  $\frac{5}{2}$  den Wert 1 liefert.

In seinem vortrefflichen Werke über die dynamische Theorie der Gase leitet Jeans den schon früher von O. E. Meyer gefundenen Wert 1,6027 ab und findet ihn durch Mittelung der Erfahrungswerte für verschiedene Gase bestätigt.<sup>4)</sup> Nach den Ausführungen Euckens ist indessen zwischen den Gasen von verschiedenem Molekularbau (einatomig, zweiatomig) prinzipiell zu unterscheiden, und hat daher die von Jeans vorgenommene Mittelung keine Berechtigung.

## 7. Über die Notwendigkeit, die Maxwellsche Verteilung zu modifizieren.

Da der Faktor  $\frac{5}{2}$  in Gl. (14) mit der Erfahrung gut übereinstimmt, könnten wir uns mit unserer Behandlung zufrieden geben und die ihr zugrunde liegende Voraussetzung, die Gültigkeit des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes, als erfahrungsmäßig zulässig ansehen. Indessen zeigt sich, daß unsere Formeln an einem inneren Widerspruch leiden, über den uns auch eine teilweise Übereinstimmung mit der Erfahrung nicht hinweghilft.

1) Physikal. Ztschr. 14, S. 324, 1913.

2) Phil. Transactions 211 S. 433, 1912.

3) Phys. Zeitschr. 12 S. 58, 1911. 4) Vgl. insbesondere S. 267.

Im Wärmeleitungsfalle z. B. wäre nämlich der Energietransport nach unseren Formeln begleitet von einem Massentransport, der in Wirklichkeit sicher nicht statthat. Man findet den *Massentransport* leicht aus den Rechnungen von Nr. 3, wenn man  $G = m$  setzt, und zwar den Massentransport  $\mathfrak{G}_+$  bzw.  $\mathfrak{G}_-$  in der positiven bzw. negativen  $x$ -Richtung, wenn man dort nach  $\Theta$  von 0 bis  $\frac{\pi}{2}$  bzw. von  $\frac{\pi}{2}$  bis  $\pi$  integriert. So ergibt sich leicht

$$\mathfrak{G}_+ = a - b, \quad \mathfrak{G}_- = a + b,$$

$$a = \frac{nm}{4} v, \quad b = \frac{nm}{12} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} v \lambda,$$

wo in  $v$  und  $v\lambda$  die Überstreichung eine Integration über den Geschwindigkeitsraum andeutet. Indem wir eine gewisse „mittlere“ freie Weglänge  $\lambda = \frac{v\lambda}{v}$  einführen, können wir schreiben

$$(15) \quad \frac{b}{a} \simeq \frac{\bar{\lambda}}{T} \frac{dT}{dx}.$$

Dieses Verhältnis verschafft uns ein Urteil darüber, ob die Bedingung des verschwindenden Massentransportes stark verletzt ist oder nicht. Bedeutet doch  $2a$  den gesamten Massentransport im Sinne der zunehmenden und abnehmenden Temperatur.  $2b$  den Überschuß im letzteren Sinne; die linke Seite von (15) ist also der verhältnismäßige Überschuß an Massentransport. Andererseits ist die rechte Seite von (15) die relative Temperaturzunahme für die Strecke einer freien Weglänge. Diese ist bei gewöhnlichen Drucken äußerst klein. Nur in Fällen, wo ein „Temperatursprung“ auftritt, wird sie beträchtlich. Die Bedingung des verschwindenden Massentransportes ist also nur sehr wenig verletzt, indem der einseitige Transport im Sinne der abnehmenden Temperatur klein ist gegen den Gesamttransport. Von demselben Grade der Kleinheit wird vermutlich auch die Abweichung der wirklichen Verteilung von der Maxwellschen.

Bei der Reibung ist die Abweichung noch geringer; sie wird der Größenordnung nach bestimmt durch das (wie oben definierte) Verhältnis  $\frac{b}{a}$ , wobei aber jetzt

$$(15a) \quad \frac{b}{a} \simeq \frac{mw^2}{kT} \cdot \frac{\lambda}{w} \frac{dw}{dx}.$$

Hier hat der zweite Faktor rechts die analoge Bedeutung wie die rechte Seite von (15), er stellt das relative molare Geschwindigkeitsgefälle für die Strecke einer freien Weglänge dar; es kommt aber noch der erste Faktor hinzu, welcher im wesentlichen das Verhältnis der kinetischen Energie der geordneten zu der der ungeordneten Be-

wegung ist. Beide Faktoren sind unter normalen Umständen (mittlere Drucke und Temperaturen) klein, so daß hier der Massentransport und die seinetwegen zu erwartende Abweichung in der Verteilungsfunktion klein von zweiter Ordnung wird. Es ist das begreiflich, wenn man bedenkt, daß bei der Wärmeleitung von Orten höherer Temperatur durch die Fläche  $d\sigma$  tatsächlich mehr Moleküle hindurchgeschickt werden, wie von Orten niederer Temperatur, daß aber im Falle der Reibung die molare Geschwindigkeit parallel zu  $d\sigma$  gerichtet ist und daher nicht unmittelbar einen einseitigen Massentransport bewirkt.

Herr Jeans setzt sich l. c. mit dem Massentransport bei der Wärmeleitung dadurch auseinander, daß er die Moleküldichte  $n$  geeignet variieren läßt, nämlich so, daß gelte:

$$(16) \quad \frac{1}{n} \frac{dn}{dx} = -0,71066 \frac{1}{T} \frac{dT}{dx}.$$

Der Massentransport wird dann gleich Null und das Wärmeleitvermögen, in dessen Ausdruck  $\frac{dn}{dx}$  eingeht, wird zugleich in der Weise modifiziert, daß sich für das Verhältnis  $\frac{n}{\eta}$  der schon oben angeführte Wert  $1,6027 c_p$  ergibt. Wie bereits Kirchhoff<sup>1)</sup> bemerkt, ist Gl. (16) unzulässig; denn die Gasgleichung verlangt (wegen  $p = \text{const}$ )  $nT = \text{const}$ , also

$$(16a) \quad \frac{1}{n} \frac{dn}{dx} = - \frac{1}{T} \frac{dT}{dx}.$$

Es ist zuzugeben, daß im Wärmeleitungsproblem die Gasgleichung nicht strenge gelten wird (ebenso wie auch die Maxwell'sche Verteilung). Aber die Abweichung darf nur von der Größenordnung der freien Weglänge (genauer gesagt von der des Ausdrucks (15)), nicht von endlicher Größe sein.

Die Modifikation der Geschwindigkeitsverteilung, auf deren Notwendigkeit das Auftreten des Massentransportes zweifellos hinweist, sucht man nach Maxwell und Boltzmann in der Form  $f = f_M (1 + \mathfrak{P}(\xi, \eta, \zeta))$  anzusetzen unter  $\mathfrak{P}(\xi, \eta, \zeta)$  eine Potenzreihe nach den Komponenten  $\xi, \eta, \zeta$  der ungeordneten Bewegung (d. h. der Differenz zwischen molekularer und molarer Geschwindigkeit) verstanden. S. Chapman benutzt (vgl. oben Nr. 6) von dieser Entwicklung die Glieder bis zum 3. Grade einschließlich; daß hier abzurechnen erlaubt ist, wird nicht bewiesen. Sehr schön ist das Chapman'sche Resultat, daß der Faktor  $\frac{n}{\eta}$  im Ausdruck von  $\frac{n}{\eta}$  bei sphärischer Symmetrie

1) Kirchhoff, Vorlesungen über Wärme, Schlußbemerkung mit Bezug auf O. E. Meyer, S. 210.

unabhängig ist von den Annahmen über den Zusammenstoß (elastischer Stoß harter Kugeln oder Abstoßungswirkung zentrischer Kraftfelder); leider aber wird auch diese Unabhängigkeit nur unter der Annahme bewiesen, daß die Entwicklung der Geschwindigkeitsverteilung beim dritten Grade abgebrochen werden kann. Gegen die Berechtigung dieses Verfahrens und daher auch gegen die Zuverlässigkeit seiner Resultate äußert sich Herr Chapman selbst in einer Schlußbemerkung seiner Arbeit ziemlich skeptisch. Enskog (vgl. ebenfalls oben Nr. 6) benutzt eine Entwicklung der Form

$$f = f_M(1 + P_1(\xi\eta\zeta)f_1(c) + P_2(\xi\eta\zeta)f_2(c))$$

in der  $P_1, P_2$  Polynome ersten und zweiten Grades der Komponenten,  $f_1, f_2$  beliebige Funktionen der Resultierenden  $c = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$  bedeuten: hier wird also beim zweiten Grade in den Komponenten abgebrochen, bezüglich der Abhängigkeit von der Resultierenden aber nicht spezialisiert. Von dem abweichenden Ergebnis dieser Entwicklung bezüglich der Verhältnisse  $\frac{z}{\eta}$  war schon oben die Rede.

Man kann also nicht sagen, daß die in Maxwell-Boltzmannscher Weise vorgenommene Modifikation der Geschwindigkeitsverteilung — trotz der darauf verwandten außerordentlichen Rechenarbeit — einen überzeugenden Erfolg gehabt hätte. Eine Ausnahme macht bekanntlich der Fall der Maxwellschen Kraftzentren mit dem Gesetz der fünften Potenz, wo die Rechnungen exakt durchgeführt werden können.

## 8. Zwei verschiedene Auffassungen der Transportgleichung. Schlußbemerkungen.

Wir knüpfen noch einmal an unsere Ausgangsgleichung (3c) für den Transport  $\mathcal{Q}$  an. Die Integrationen nach  $l, \Theta, \varphi$  werden hier aufgefaßt als Integration über den *Lagenraum*, indem jedes hindurchtretende Molekül auf seinen Ursprung in einem Raumelemente  $dS$  geprüft und über alle  $dS$  summiert wurde. Diese Auffassung kommt in der Schreibweise (3b) zum unmittelbaren Ausdruck.

Wir können aber andererseits in (3c) die Integrationen nach  $v, \Theta, \varphi$  auch als Integration über den *Geschwindigkeitsraum* auffassen. In der Tat bestimmten die Winkel  $\Theta, \varphi$  die Richtung der von  $dS$  ausgehenden, durch  $d\sigma$  hindurchtretenden Moleküle, und es sind daher  $v, \Theta, \varphi$  Polarkoordinaten im Geschwindigkeitsraume  $\Sigma$ . Das Element des Geschwindigkeitsraumes ist

$$d\Sigma = v^2 dv \sin \Theta d\Theta d\varphi.$$



Wir können daher (3c), indem wir die überschüssenden Faktoren  $v \cos \Theta$  zu  $\xi$  zusammenfassen, als „ $x$ -Komponente der molekularen Geschwindigkeit“, auch so schreiben:

$$(3d) \quad -\mathfrak{G} = \int d\Sigma \xi \int_0^\infty \frac{FG}{\lambda} e^{-\frac{l}{\lambda}} dl.$$

Der Vergleich mit (3b) zeigt deutlich den gegen früher abgeänderten Standpunkt der Auffassung.

Auch diese letztere Auffassung der Transportgleichung hat eine unmittelbare anschauliche Bedeutung. Operieren wir nämlich nur *am Orte des fraglichen Flächenelementes*  $d\sigma$ , so können wir den Transport einer Größe  $G$  offenbar so finden: Wir berücksichtigen alle Moleküle und Geschwindigkeiten am Orte von  $d\sigma$  (ohne Rücksicht auf ihren Ursprung) und nennen  $F_0$  die Verteilungsfunktion an diesem Orte. (Zum Unterschied werden wir dann mit  $F_\lambda$  die bisher gemeinte Verteilungsfunktion im Ursprungselement  $dS$  bezeichnen). Die Größe  $F_0$  ist noch mit  $\xi G$  zu multiplizieren, da es sich um den Transport senkrecht zu  $d\sigma$  handelt, welcher durch die  $\xi$ -Komponente bewirkt wird: schließlich ist über den Geschwindigkeitsraum zu integrieren. So ergibt sich

$$(3e) \quad -\mathfrak{G} = \int d\Sigma \xi G F_0.$$

Wenn  $G$  wie bei Wärmeleitung und Reibung nur von den Koordinaten des Geschwindigkeitsraumes abhängt, kann bei  $G$  der Hinweis  $O$  auf den Ort des Flächenelementes  $d\sigma$  fortfallen.

Stellt man sich bei der Berechnung des Transportes auf den Standpunkt der Gl. (3e), so darf man natürlich unter  $F_0$  nicht mehr die Maxwell'sche Verteilung verstehen. In diesem Falle würde sich ja bei der Wärmeleitung aus Symmetriegründen gar kein Massentransport ergeben. Bei der Benutzung von (3e) muß man also schon die richtige oder eine angenähert richtige Verteilungsfunktion kennen. In seiner Elektronentheorie der Metalle z. B. berechnet H. A. Lorentz<sup>1)</sup> den Elektrizitäts- und Wärmetransport im Sinne von (3e), nachdem er die Maxwell'sche Verteilung durch ein Glied korrigiert hat. Dagegen kann man von unserem früheren Standpunkte aus für  $F_\lambda$  angenähert die Maxwell'sche Verteilung nehmen: in der Tat kamen wir auf diese Weise zu einem Werte von  $\frac{\kappa}{\eta}$ , welcher, wie es scheint, durch die Erfahrung bestätigt wird. Dieser frühere Standpunkt scheint also bequemer zu sein.

1) Vgl. Theory of electrons, Note 29, S. 267, Gl. (53) und (54).



Der Vergleich von (3d) und (3e) führt auf die folgende, übrigens auch direkt einleuchtende, homogene Integralgleichung für die Verteilung  $F$ :

$$(17) \quad F_0 = \int_0^{\infty} F_{se}^{-\frac{l}{\lambda}} \frac{dl}{\lambda}.$$

Die richtige Verteilung  $F$  muß sich bei der Integration nach  $l$  im Sinne dieser Gleichung für jede beliebige Lage des Punktes  $O$  reproduzieren. Es ist dieses ein (jedenfalls notwendiges) Kriterium zur Auffindung der richtigen Verteilung. Daß wir hier — im Gegensatz zu der Hilbertschen Theorie — eine verhältnismäßig einfache Bestimmungsgleichung für  $F$  finden, liegt natürlich daran, daß wir die freie Weglänge als bekannt ansehen, sei es, daß wir dafür wie früher den gewöhnlichen gastheoretischen Wert aus Gl. (11b) eingetragen denken oder daß wir, was natürlich vorzuziehen wäre, den sich vortrefflich bewährenden Sutherlandschen Wert benutzen, oder daß wir uns, wie in der Einleitung,  $\lambda$  direkt experimentell gegeben denken. Insofern jeder solche Wert für  $\lambda$  nur angenäherte Gültigkeit beanspruchen kann, gilt auch die Bedingung (17) nur angenähert. Natürlich ist in (17) die räumliche Veränderlichkeit von  $\lambda$ , z. B. im Falle der Wärmeleitung die Veränderlichkeit mit  $T$ , zu berücksichtigen. Für ein räumlich konstantes, also nur von der Geschwindigkeit abhängiges  $\lambda$  ist auch  $F$  räumlich konstant und Gl. (17) durch  $F'_0 = F'_s$  identisch erfüllt.

Die Frage nach der strengen Form der Verteilungsfunktion bei einem ungleichförmig bewegten oder ungleichförmig temperierten Gase, das aus elastischen Kugeln besteht, gehört vor das Forum der Hilbertschen Gastheorie, aus der der Hilfsbegriff der freien Weglänge überhaupt verbannt ist. Hoffentlich wird diese Theorie bald so weit ausgeführt, daß man die Abweichung der genauen Verteilungsfunktion von der Maxwellschen in speziellen Fällen beurteilen kann. Insbesondere kann sie uns und wird sie uns hoffentlich bald einen zuverlässigen Aufschluß über die Genauigkeit des oft genannten Zahlenfaktors  $\frac{2}{3}$  geben. Für den Fall der Wärmeleitung teilen die Herren Bolza, Born und v. Karman<sup>1)</sup> den exakten Ansatz für die Verteilungsfunktion im Anschluß an die Hilbertsche Vorlesung über Gastheorie mit; die wirkliche Berechnung steht aber auch hier noch aus.

1) Göttinger Nachr. 1913, vgl. insbes. § 4.

**W. H. Keesom,** Über die Größe der Energieelemente für ein ideales einatomiges Gas.

Man bekommt den Tetrodeschen Ausdruck für das von der Temperatur abhängige Glied der Energie einer Schwingungsweise  $\nu$  im Gas:  $\frac{1}{2} \frac{h\nu}{e^{kT} - 1}$ , wenn man annimmt, daß die Energieelemente für

die (longitudinalen) Schwingungen des Gases die Größe  $\frac{1}{2} h\nu$  haben, und dann weiter die von Herrn Prof. Sommerfeld vorgeführte Ableitung der mittleren Energie im Gleichgewichtszustande anwendet. Für einen Versuch zur näheren Begründung jener Annahme bezüglich der Größe der Energieelemente sei verwiesen auf Amsterdam Akad. Versl. Mai 1913, Comm. Phys. Lab. Leiden Suppl. Nr. 30a.

ANWENDUNG DER KINETISCHEN THEORIEN  
AUF ELEKTRONENBEWEGUNG

VON

H. A. LORENTZ



In der Elektronentheorie der Metalle, um die es sich hier hauptsächlich handeln wird, versucht man, die elektrischen Eigenschaften der Metalle und was damit zusammenhängt, auf das Verhalten der in ihnen befindlichen beweglichen Elektronen zurückzuführen. Dabei wird angenommen, daß diese sich in demselben Maße wie alle sonstigen beweglichen Teilchen an der Wärmebewegung beteiligen. Bei der Temperatur  $T$  ist die mittlere kinetische Energie eines Elektrons in Plancks Bezeichnungsweise  $\frac{3}{2} kT$ .

Mit der auf diesen Grundlagen von Riecke, Drude und anderen Physikern entwickelten Theorie konnte man eine Zeitlang recht zufrieden sein. Nach und nach haben sich ihr aber erhebliche Schwierigkeiten entgegengestellt, die zu tiefgehenden Änderungsvorschlägen veranlaßt haben. In einer vor kurzem erschienenen Arbeit geht W. Wien<sup>1)</sup> sogar so weit, die Vorstellung einer eigentlichen Wärmebewegung völlig aufzugeben, indem er den Elektronen nur eine von der Temperatur unabhängige Geschwindigkeit zuschreibt. Die frühere Auffassung führe nämlich zu dem Rayleigh-Jeansschen Gesetze für die Wärmestrahlung und sei deshalb zu verwerfen.

Obgleich ich keineswegs leugnen will, daß die Theorie in ihrer älteren Form viel zu wünschen übrigläßt, so kann ich doch die Notwendigkeit einer so radikalen Neuerung, wie Wien sie vorschlägt, nicht zugeben. Man muß nämlich nicht aus dem Auge verlieren, daß die Wärmestrahlung nur von den Änderungen der Elektronengeschwindigkeiten abhängt, und daß also für sie die Vorgänge bei den Zusammenstößen mit den Metallatomen maßgebend sind. Daraus, daß die Natur der dabei stattfindenden Wechselwirkung noch völlig im dunklen liegt, kann man einerseits schließen, daß alle Folgerungen, die auf bestimmten Voraussetzungen über diese Wirkung beruhen, nur mit Vorbehalt anzunehmen sind, andererseits aber, wie mir scheint, daß es vielleicht gerechtfertigt ist, eine Theorie der Wärmebewegung der Elektronen zu entwickeln, wenn man sich nur von derartigen Voraussetzungen möglichst frei hält. Man darf hoffen, daß es der Quantentheorie, indem sie für den Mechanismus der Zusammenstöße geeignete Vorstellungen einführt, einmal gelingen wird, zu einer befriedigenden Erklärung der Wärmestrahlung zu gelangen.

1) W. Wien, Zur Theorie der elektrischen Leitung in Metallen, Berl. Sitzungsber. 1913, S. 184.



Übrigens würde der von Wien erhobene Einwand nicht nur die bisherige Elektronentheorie, sondern auch die Theorie der elektrolytischen Ionen treffen. Jedesmal wenn ein solches Ion mit einem Molekül des Lösungsmittels zusammenstößt, muß es zum Mittelpunkt einer Strahlung werden, und es unterliegt keinem Zweifel, daß die weitere Verfolgung dieser Vorgänge, sofern man sich an die Gesetze der klassischen Mechanik und Elektrodynamik hält, ebenfalls zum Rayleighschen Gesetze führen würde; eine Schwierigkeit, die nicht dadurch beseitigt werden kann, daß man die genannte Strahlung für viel schwächer als die aus anderen Ursachen entspringende erklärt, denn man muß verlangen, daß auch nicht der geringste Teil der schwarzen Strahlung jenem Gesetze entspricht. Indes wird kein Physiker aus diesem Grunde den elektrolytischen Ionen eine Wärmebewegung absprechen und damit die schönen Resultate, die Nernst und Planck unter der Annahme einer solchen gewonnen haben, aufgeben.

Für die Annahme, daß die Geschwindigkeit der Elektronen von der Temperatur abhängt, sprechen auch die Schlüsse, zu denen man gelangt, wenn man sich ein freies Elektron im schwarzen Strahlungsfelde vorstellt. Es ist ziemlich wahrscheinlich, daß man die mittlere kinetische Energie, die irgendein bewegliches Teilchen im Inneren eines Körpers von bestimmter Temperatur annimmt, in der Weise richtig bestimmen kann, daß man sich denkt, es sei lediglich der dieser Temperatur entsprechenden schwarzen Strahlung ausgesetzt, und dann seine Bewegung nach den herkömmlichen Gesetzen berechnet. Die vor einiger Zeit von mir<sup>1)</sup> und dann aufs neue von A. D. Fokker<sup>2)</sup> versuchte Anwendung dieser Betrachtungsweise auf ein einzelnes freies Elektron liefert für die mittlere kinetische Energie eines solchen wirklich einen der Temperatur proportionalen Wert, wobei es allerdings befremdlich erscheinen mag, daß sich nicht der Faktor  $\frac{3}{2} k$ , sondern ein etwa 24 mal kleinerer herausstellt.

Zugunsten der hier vertretenen Auffassung darf man vielleicht auch die Ergebnisse der bekannten Versuche Richardsons<sup>3)</sup> anführen. Wenn die von einem erhitzten Platinblech ausgehenden Elektronen, wie dieser Physiker meint, aus dem Inneren des Metalls stammten,

1) La théorie du rayonnement et les quanta (Conseil de physique Solvay 1911), Paris, 1912, p. 37.

2) A. D. Fokker, Over Brown'sche bewegingen in het stralingsveld enz. Dissertation, Leiden, 1913.

3) O. W. Richardson and F. C. Brown, The kinetic energy of the negative electrons emitted by hot bodies, Phil. Mag. (6), **16** (1908), p. 353; O. W. Richardson, The kinetic energy of the ions emitted by hot bodies, ibid., **16** (1908), p. 890; **18** (1909), p. 681.

so wäre durch seine Messungen bewiesen, daß wirklich die im Metall enthaltenen freien Elektronen im Mittel die kinetische Energie  $\frac{3}{2} kT$  besitzen. Sollten aber die zur Beobachtung kommenden Elektronen von der dem Metall zunächst liegenden Gasschicht ausgesandt werden, so müßte man jedenfalls annehmen, daß *dieses* mit einer bei Temperaturerhöhung steigenden Geschwindigkeit geschieht. Auch damit wäre gezeigt, daß Elektronen sich an der Wärmebewegung beteiligen können.

Es sollen nun zunächst die dem Folgenden zugrunde gelegten Annahmen genauer angegeben werden.

Da man bei nicht zu niedriger Temperatur den richtigen Wert für die spezifische Wärme eines Metalls erhält, wenn man für jedes Atom eine kinetische Energie  $\frac{3}{2} kT$  und den gleichen Betrag an potentieller Energie ansetzt, so müssen wir uns vorstellen, daß die Zahl der beweglichen Elektronen nur ein kleiner Bruchteil der Atomzahl ist. Betinden sich, was allerdings höchstwahrscheinlich ist, weitere Elektronen in dem Körper, so müssen wir diese als festliegend betrachten, oder jedenfalls annehmen, daß die kinetische Energie, die sie im Mittel erhalten, aus irgendwelchem Grunde erheblich kleiner als  $\frac{3}{2} kT$  ist.

Die beweglichen Elektronen lassen sich in „gebundene“ und „freie“ teilen. Erstere sind solche, die eine bestimmte Gleichgewichtslage haben, aus der sie sich nicht über einen gewissen Abstand hinaus entfernen. Die freien Elektronen dagegen können unter dem Einflusse einer konstanten Kraft über beliebig große Strecken wandern. Es ist klar, daß ein konstanter elektrischer Strom nur durch eine Bewegung freier Elektronen zustande kommen kann. Übrigens kann ein und dasselbe Elektron im Laufe der Zeit bald frei, bald gebunden sein.

Wollte man nun in einem Metall mehr als eine Gattung freier Elektronen annehmen, so stieße man auf die größten Schwierigkeiten; man würde einem Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik kaum entgehen können.<sup>1)</sup> Der einzige, oder jedenfalls der einfachste Ausweg besteht in der Hypothese, daß es nur *eine* Art freier Elektronen gibt. Alles spricht dafür, daß dies negative Teilchen sind, identisch mit den Elektronen der Kathoden- und der  $\beta$ -strahlen.

Zur Vereinfachung wollen wir ferner die Vorstellung einführen, daß die Bahn eines freien Elektrons zum größten Teil aus geradlinigen, in dem Raum zwischen den Metallatomen liegenden Strecken besteht, und daß es nur während verhältnismäßig kurzer Zeit unter dem

1) H. A. Lorentz, Über positive und negative Elektronen, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik, 4 (1907), S. 125.

Einfluß eines Atoms, an dem es zurückprallt oder das es durchdringt, einen gekrümmten Weg zurücklegt. Daraus folgt, daß in einem bestimmten Augenblick nur sehr wenige der freien Elektronen einen Zusammenstoß erleiden, und daß wir, wenn es sich um die durch irgendein Flächenstück hindurchgeführte Ladung oder Energiemenge handelt, nur die von diesem Flächenstück durchschnittenen geradlinigen Bahnteile ins Auge zu fassen haben. Überhaupt brauchen wir die Bewegung der Elektronen in unmittelbarer Nähe oder im Inneren eines Atoms nicht genauer zu verfolgen; es kommt nur auf die Geschwindigkeit an, mit der das Elektron das Atom wieder verläßt. Was diese betrifft, soll nun die für die weiteren Betrachtungen sehr wesentliche Annahme gemacht werden, daß nach dem Zusammenstoße die Geschwindigkeit dieselbe Größe wie vor demselben hat. Über die Richtungsänderung aber brauchen wir uns gar nicht auszusprechen, und obgleich wir zur Abkürzung von „Zusammenstoßen“ reden wollen, können wir es dahingestellt sein lassen, ob das Elektron am Atom zurückprallt, oder mit größerer oder kleinerer Ablenkung der Bewegungsrichtung durch dasselbe hindurchfliegt.

Es kann auch vorkommen, daß ein Elektron in dem Atom, auf das es trifft, stecken bleibt, und daß dafür ein anderes Elektron das Atom verläßt. Überhaupt müssen wir uns wohl vorstellen, daß die freien Elektronen durch eine Art Dissoziation aus den Atomen gelöst werden. Ist der Zustand stationär, wie wir im weiteren annehmen wollen, so wird irgendein bestimmtes Volumenelement fortwährend dieselbe Anzahl von freien Elektronen enthalten, und wird man auch sagen können, daß in demselben während einer bestimmten Zeit gleichviel Elektronen in Freiheit gesetzt und an die Atome gebunden werden. Zur Vereinfachung sehen wir von diesen letzteren Vorgängen ab und denken uns also, daß fortwährend *dieselben* Elektronen sich in freiem Zustande befinden. Speziell nehmen wir an, daß, wenn ein Atom einerseits ein Elektron auffängt, und andererseits ein solches abgibt, alles auf dasselbe hinauskommt, als ob das zuerstgenannte Elektron das Atom wieder verlassen hätte.

Es ist schließlich noch etwas über die Zahl  $N$  der freien Elektronen pro Volumeneinheit zu sagen. Sie wird offenbar, wenn in einem homogenen Metall thermisches und elektrisches Gleichgewicht besteht, einen bestimmten Wert haben, der von der Natur des Metalles und der Temperatur abhängt. Es fragt sich nun, wie groß  $N$  sein wird, wenn die Natur des Metalls sich allmählich von Punkt zu Punkt ändert, wenn ein Temperaturgefälle besteht, und das Metall von einem elektrischen Strom durchflossen wird. Faßt man einen beliebigen Punkt  $P$  ins Auge, so kann man sich immer den Fall denken, daß in einem homogenen, sich im Gleichgewichtszustande befindenden Metall

Die entsprechenden Glieder in (27), nämlich

$$\frac{e}{mc} \left\{ \left( \xi \frac{\partial f}{\partial \eta} - \eta \frac{\partial f}{\partial \xi} \right) \mathfrak{S}_x + \left( \xi \frac{\partial f}{\partial \zeta} - \zeta \frac{\partial f}{\partial \xi} \right) \mathfrak{S}_y + \left( \eta \frac{\partial f}{\partial \zeta} - \zeta \frac{\partial f}{\partial \eta} \right) \mathfrak{S}_z \right\}$$

verschwinden, wenn  $f$  eine Funktion von  $r$  ist, und es kann also unter der Wirkung magnetischer Kräfte dieselbe stationäre Geschwindigkeitsverteilung wie bei Abwesenheit eines Feldes bestehen. Wie mir scheint, kann man hieraus schließen, daß man nicht, wie J. J. Thomson<sup>1)</sup> versucht hat, die diamagnetischen Eigenschaften eines Metalles auf die durch das Magnetfeld verursachte Krümmung der Elektronenbahnen zurückführen kann.

Wir betrachten zweitens eine sich mit konstanter Geschwindigkeit um ihre Achse drehende kreisförmige Metallscheibe. In einer solchen wird sich die Dichte  $N$  der freien Elektronen vom Mittelpunkt nach dem Rande hin ändern, und wird außerdem in radialer Richtung ein Potentialgefälle bestehen. Übrigens dürfen wir annehmen, daß die Elektronenbewegung dieselbe ist, wie in einem ruhenden Metall, daß also das Maxwell'sche Gesetz gilt und  $b - a = 0$  ist.

Wir wählen die Rotationsachse zur  $z$ -Achse und bezeichnen die Winkelgeschwindigkeit mit  $\omega$ , die Entfernung von der Achse mit  $l$  und das Potential mit  $\varphi$ . Es ist dann

$$X = -e \frac{x}{l} \frac{d\varphi}{dl}, \quad Y = -e \frac{y}{l} \frac{d\varphi}{dl},$$

und dem Umstande, daß die Elektronen nebst ihrer Wärmebewegung auch die Geschwindigkeit des Metalls mit den Komponenten  $-\omega y, +\omega x, 0$  haben, tragen wir dadurch Rechnung, daß wir in der Gleichung (26)  $\xi$  und  $\eta$  durch  $\xi + \omega y, \eta - \omega x$  ersetzen.<sup>1)</sup> Es ist also, wenn wir

$$\left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} = C, \quad \frac{m}{k T} = h$$

setzen

$$f = C N e^{-\frac{1}{2} h \{ (\xi + \omega y)^2 + (\eta - \omega x)^2 + \zeta^2 \}}.$$

Man findet leicht, daß der Grundgleichung genügt wird, wenn

$$(28) \quad \frac{d \log N}{dl} + \frac{h e}{m} \frac{d\varphi}{dl} - h \omega^2 l = 0$$

ist. Man kann dies dahin deuten, daß der Zentrifugalkraft zum Teil durch die aus der Anhäufung der beweglichen Teilchen nach dem Umfang hin, ähnlich wie in einer rotierenden Gasmasse, entstehenden Druckdifferenz,

1) J. J. Thomson, *Indications relatives à la constitution de la matière fournies par les recherches récentes sur le passage de l'électricité à travers les gaz*, Rapports du Congrès de physique de 1900, Paris, p. 148.

2) Man könnte auch unter Einführung der Zentrifugalkraft die Erscheinungen auf ein in der Scheibe festgelegtes Achsenkreuz beziehen.



zum Teil durch die auftretende elektrische Kraft das Gleichgewicht gehalten wird. Um die beiden unbekannten Größen  $\frac{d \log N}{dl}$  und  $\frac{d\varphi}{dl}$  zu bestimmen, hätte man (28) mit der Poissonschen Gleichung zu verbinden. Wir wollen darauf aber nicht eingehen und nur bemerken, daß man in realisierbaren Fällen das erste Glied in (28) gegen das zweite vernachlässigen darf. Infolgedessen wird

$$\varphi = \frac{m\omega^2}{2e} l^2 + \varphi_0,$$

eine Gleichung, die man auch mittels sehr elementarer Betrachtungen ableiten kann.

Die hierdurch angezeigten Potentialdifferenzen sind so klein, daß es noch nicht gelungen ist, sie zu beobachten.<sup>1)</sup>

Interessant ist auch folgendes Problem. Ein zu einem geschlossenen Kreis gebogener Metalldraht wird mit beliebig veränderlicher Geschwindigkeit um seine geometrische Achse gedreht; es soll die in demselben stattfindende Elektrizitätsbewegung bestimmt werden.

Es seien:  $v_1$  die Geschwindigkeit eines Punktes des Drahtes,  $v_2$  die mittlere Geschwindigkeit der freien Elektronen in Richtung des Umfanges,  $n$  die Anzahl dieser Elektronen pro Längeneinheit,  $s$  der Umfang,  $r$  der Widerstand des Drahtes und  $L$  der Koeffizient der Selbstinduktion. Dann ist die Stromstärke

$$(29) \quad i = ne(v_2 - v_1),$$

das für den Umfang genommene Linienintegral der elektrischen Kraft

$$-L \frac{di}{dt}$$

und also die auf ein Elektron wirkende Kraft

$$-\frac{Le}{s} \frac{di}{dt}.$$

Den Widerstand können wir dadurch in Rechnung ziehen, daß wir für jedes Elektron eine Kraft

$$-\frac{r\theta}{s} i$$

ansetzen, und es ergibt sich also die Bewegungsgleichung

$$(30) \quad m \frac{dv_2}{dt} = -\frac{Le}{s} \frac{di}{dt} - \frac{r\theta}{s} i.$$

Führt man hier den Wert (29) ein, so erhält man eine Differentialgleichung, die zur Bestimmung von  $v_2$  und  $i$  genügt, wenn  $v_1$  als Funktion von  $t$  gegeben ist.

1) Siehe: E. F. Nichols, Die Möglichkeit einer durch zentrifugale Beschleunigung erregten elektromotorischen Kraft, Phys. Zeitschr., 7 (1906), p. 640.



Wir beschränken uns auf den Fall, daß dem Drahte in kurzer Zeit eine Geschwindigkeit  $w$  erteilt wird, die dann fernerhin konstant bleibt. Dann ist für  $t = 0$ :  $v_1 = 0$ ,  $v_2 = 0$ ,  $i = 0$ , und von einer gewissen Zeit  $\tau$  an,  $v_1 = w$ ,  $v_2 = w$ ,  $i = 0$ . Indem wir nun die Gleichung (30) von  $t = 0$  bis  $t = \tau$  integrieren, erhalten wir

$$\int_0^{\tau} i \, dt = -\frac{ms}{r\theta} w,$$

wodurch sich die Elektrizitätsbewegung berechnen läßt, die während des Entstehens der Geschwindigkeit  $w$  stattfindet. Eine gleich starke Elektrizitätsbewegung von entgegengesetzter Richtung wird auftreten, wenn der Draht wieder zur Ruhe gebracht wird. Die numerische Rechnung lehrt, daß auch diese Effekte kaum beobachtbar sein werden.

Während in diesem Problem von der Wärmebewegung der Elektroden (deren Einfluß sich in dem Widerstande  $r$  bemerkbar macht) nicht gesprochen zu werden brauchte, wollen wir sie jetzt wieder ins Auge fassen. Sie hat zur Folge, daß eine einem Metall erteilte Ladung nicht an der Oberfläche ihren Sitz hat, sondern sich bis zu einer gewissen Tiefe ins Innere erstreckt. Wir wollen diese Tiefe zu schätzen versuchen.

Es sei das Metall von einer Ebene begrenzt, die wir zur  $yz$ -Ebene wählen, indem wir die positive  $x$ -Achse dem Inneren des Metalls zuwenden. Die elektrische Ladung bestehe in einer Änderung der Zahl der freien Elektronen, so daß diese pro Volumeneinheit durch  $N + \nu$  dargestellt werden kann, wo  $N$  sich auf den natürlichen Zustand bezieht. Die Zahl  $\nu$  hängt von  $x$  ab;  $N$  aber wollen wir als eine Konstante betrachten. Wir denken uns nämlich, daß die Substanz überall, bis hart an die Oberfläche, dieselben physikalischen Eigenschaften besitzt.

Ist nun  $\varphi$  das elektrische Potential, so wirkt auf die in einer unendlich dünnen Schicht  $dx$  pro Flächeneinheit enthaltenen Elektronen die Kraft

$$-(N + \nu)e \frac{d\varphi}{dx} dx,$$

und dieser muß nun die Differenz des Elektronendruckes auf beiden Seiten der Schicht das Gleichgewicht halten. Da dieser Druck durch den Ausdruck  $kT(N + \nu)$  gegeben wird, so hat man

$$-Ne \frac{d\varphi}{dx} - kT \frac{d\nu}{dx} = 0,$$

wo wir im ersten Gliede  $N$  statt  $N + \nu$  geschrieben haben; wir wollen nämlich annehmen, daß  $\nu$  sehr klein gegen  $N$  ist.

Hiermit verbinden wir die Poissonsche Gleichung, für die wir bei Benutzung rationeller Einheiten, da  $\varphi$  nur von  $x$  abhängt, schreiben dürfen

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -e\nu.$$

Aus den beiden Gleichungen folgt

$$k T \frac{d^2 \nu}{dx^2} = N e^2 \nu,$$

also, wenn man

$$\frac{1}{e} \sqrt{\frac{k T}{N}} = \lambda$$

setzt, und berücksichtigt, daß für  $x = +\infty$ ,  $\nu = 0$  sein wird,

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{x}{\lambda}},$$

wo  $\nu_0$  der Wert für  $x = 0$  ist.

Als Maß für die Dicke der Schicht kann man den Abstand  $\lambda$  betrachten, auf dem die Zahl  $\nu$  *emal* kleiner wird. Nimmt man an, daß im natürlichen Zustande auf je  $s$  Atome ein freies Elektron vorkommt, so wird

$$\lambda = \lambda' \sqrt{s},$$

wo sich  $\lambda'$  aus bekannten Daten berechnen läßt. Für Kupfer bei  $15^\circ \text{C}$  finde ich

$$\lambda' = 4,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm};$$

es wäre somit, sogar für  $s = 100$ ,

$$\lambda < 10^{-8} \text{ cm}.$$

Indes kann man diesem Resultat keine andere Bedeutung beilegen als die, daß es zeigt, daß die Ladung jedenfalls in einer äußerst dünnen Schicht enthalten ist. Die gefundene Länge liegt nämlich unterhalb der Entfernung benachbarter Atome, und unsere Ableitung kann also nicht als genau richtig gelten, da wir die durch die Struktur der Materie gestellten Grenzen überschritten haben.

Es sei gestattet noch eine Frage zu erwähnen, bei der eine ähnliche Einschränkung in der atomistischen Struktur der Elektrizität ihren Grund hat.

In der Elektrostatik wird gelehrt, daß ein von einer unendlich ausgedehnten Ebene  $E$  begrenzter Leiter eine ihm gegenübergestellte in einem Punkte  $P$  konzentrierte elektrische Ladung  $e$  genau so anzieht, als wenn eine gleiche Ladung vom entgegengesetzten Vorzeichen sich in dem Spiegelbilde von  $P$  in bezug auf die Ebene  $E$  befände, und zwar kommt das dadurch zustande, daß eine Ladung  $-e$  in bestimmter Weise über die Grenzfläche verteilt ist. Die Dichte der Influenzladung ist der dritten Potenz der Entfernung von  $P$  umgekehrt proportional.

Wenn nun  $e$  die Elementarladung ist, ein Fall, den man gegenwärtig realisieren kann, so ist auch  $-e$  eine solche, und es ist klar, daß dann die soeben genannte Verteilung in Wirklichkeit nicht bestehen

kann. Ist  $e$  positiv, so enthielte das Metall ein überschüssiges Elektron, und dieses wird sich, ebenso wie die sonstigen freien Elektronen, unaufhörlich bewegen, wobei selbstverständlich die von  $P$  ausgehenden Kräfte sich bemerklich machen werden. Was aber die auf diesen Punkt ausgeübte Wirkung betrifft, so wird sie von einem Augenblick zum anderen rasch wechseln, und nur ihr Mittelwert wird der Beobachtung zugänglich sein. Es wäre interessant, die Größe dieses Mittelwertes aus statistischen Betrachtungen abzuleiten.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei einem Flüssigkeitstropfen, der ein einziges überschüssiges Elektron trägt. Auch hier kann die Ladung nicht im gewöhnlichen Sinne des Wortes über die Oberfläche „verteilt“ sein.

## H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom. Über die Translationsenergie in einatomigen Gasen beim absoluten Nullpunkt.

Tetrode<sup>1)</sup> hat dadurch, daß er die von Debye für feste Körper angestellten Betrachtungen für ein einatomiges Gas entsprechend modifizierte, eine Anwendung der Quantenhypothese auf die Translationsenergie in einem einatomigen Gase gemacht, und zudem bei Heranziehung des Nernstschen Wärmetheorems in der Planckschen Fassung eine Formel für die Entropie abgeleitet, so daß nicht nur die spezifische Wärme, sondern auch die thermische Zustandsgleichung eines derartig entarteten idealen Gases abgeleitet werden können. Prüft man die Ergebnisse Tetrodes bezüglich der thermischen Zustandsgleichung an dem vorhandenen experimentellen Material, so findet man aber einen großen Unterschied. Nach den Tetrodeschen Formeln sollte Helium bei 0° C. und 1 Atm. eine Abweichung von 1.8% vom Boyle'schen Gesetz zeigen, und zwar in der Richtung größerer Kompressibilität, während tatsächlich<sup>2)</sup> die Abweichung nur 0.5%<sub>00</sub> und in entgegengesetzter Richtung ist. Der mittlere Spannungskoeffizient des Heliums zwischen 0° und 100° C. für einen Anfangsdruck von 1 M. Quecksilber würde von dem Spannungskoeffizient im Avogadroschen Zustande<sup>3)</sup> nach Tetrode um 1% abweichen. Tatsächlich kann dieser Unterschied aber nicht mehr wie etwa  $\frac{1}{50}$  dieses Wertes betragen.

Wir möchten jetzt die Bemerkung machen, daß mit einem Schlage die Unstimmigkeiten fortfallen, wenn man die Ableitungen Tetrodes.

1) H. Tetrode, Physik. ZS. 14 (1913), p. 212.

2) H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. Nr. 102.

3) D. h. in dem Zustande, in dem  $pv = RT$  genügend genau gilt. Vgl. H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom. Die Zustandsgleichung. Math. Enz. V 10, Leiden Comm. Suppl. Nr. 23, § 39.

wie auch sonst naheliegend, dadurch modifiziert, daß man für jede Schwingungsart die Nullpunktsenergie, und zwar zum Betrage  $\frac{1}{4}h\nu$  für einen Freiheitsgrad, einführt. Entwickelt man die Zustandsgleichung für hohe Temperaturen, dann kommt in erster Annäherung  $p = \frac{NkT}{V} (1 + \frac{1}{20}x^2)$ , wo  $x = \frac{h\nu_m}{kT}$ . Die Abweichung vom Boyleschen Gesetz für Helium bei 0° C. und 1 Atm. wird nach dieser Formel 0.12<sup>0</sup><sub>00</sub>, ein Wert, der in der experimentell gefundenen Richtung und von einer möglichen Größenordnung ist. Die Abweichung des mittleren Spannungskoeffizienten für Helium zwischen 0° und 100° C. und mit einem Anfangsdruck von 1 M. Quecksilber vom Spannungskoeffizienten im Avogadro-Zustande würde nach dieser Formel 0.14<sup>0</sup><sub>00</sub> betragen, was auch vom vorhandenen experimentellen Material zugelassen wird.

Die spezifische Wärme wäre in dem gleichen Grade der Annäherung noch gleich dem gewöhnlichen gastheoretischen Wert.

Die Methode, nach der die in dem Gas auftretenden Schwingungszahlen nach Tetrode bestimmt werden, führt zu Werte der Größenordnung: 1 dividiert durch die Zeit, die ein Molekül braucht, um den mittleren Molekülabstand zu durchlaufen. Dieses dürfte gewissermaßen als eine Rechtfertigung des Verfahrens von Sackur<sup>2)</sup> angesehen werden, der eben diese Schwingungszahl annimmt und mit Berücksichtigung der Nullpunktsenergie in anderer Weise zu ähnlichem Resultate kommt als die hier angegebenen.

Die experimentellen Ergebnisse über die Zustandsgleichung machen daher, wenn man die Übertragung der Debyeschen Ableitungen auf ein Gas als annähernd richtig annimmt, die Existenz einer Nullpunktsenergie der Translationsbewegung, und zwar zum Betrage  $\frac{1}{4}h\nu$  für einen Freiheitsgrad, wahrscheinlich, wie das auch entsprechend von Einstein und Stern kürzlich<sup>3)</sup> für die Rotationsenergie der Moleküle gefunden ist.

#### W. H. Keesom, Über die Anwendung der Quantentheorie auf die Theorie der freien Elektronen in Metallen.<sup>4)</sup>

Es liegt auf der Hand, die Quantentheorie in der Weise auf die Theorie der freien Elektronen in Metallen anzuwenden, daß man die

1)  $\nu_m$  ist, entsprechend den Entwicklungen Debyes für einen festen Körper, die größte der im Gase auftretenden Frequenzen. Nach Tetrode war  $p = \frac{NkT}{V} \left(1 - \frac{3}{8}x\right)$ .

2) O. Sackur, Jahresber. der Schles. Gesellschaft für vaterl. Kultur. Febr. 1913.

3) A. Einstein und O. Stern, Ann. d. Phys. (4) 40 (1913), S. 551.

4) Teilweise schon vorgeführt in der Diskussion zum Vortrag des Herrn Prof. Sommerfeld.



von Tetrode und von Lenz (vgl. den Vortrag des Herrn Prof. Sommerfeld) für ein ideales Gas angestellten Betrachtungen<sup>1)</sup>, entsprechend der in der Diskussion zum Vortrag des Herrn Prof. Planck vorgebrachten Bemerkung von Prof. Kamerlingh Onnes und mir durch die Einführung der Nullpunktsenergie vervollständigt, auf das System der freien Elektronen überträgt.

Dabei ist zu bemerken, daß die im System der freien Elektronen auftretenden Frequenzen, den höheren Geschwindigkeiten der Elektronen entsprechend, im allgemeinen viel höher sein werden als die Frequenzen, die in einem Gas auftreten, und daß daher die für das ideale Gas erst bei extrem

tiefen Temperaturen sich ergebenden Folgerungen bei den freien Elektronen bei experimentell erreichbaren Temperaturen, sogar bei ziemlich hohen, auftreten können.

Was nun die Energie der freien Elektronen betrifft, mit der die mittlere Geschwindigkeit derselben unmittelbar zusammenhängt, ergibt die angedeutete Anwendung der Quantentheorie für hohe Temperaturen Anschluß an die Drudesche Grundannahme der von Herrn Prof. Lorentz vorgeführten Theorie, für niedrige Temperaturen dagegen findet man, daß die Energie, und damit die mittlere Geschwindigkeit, sich einem konstanten endlichen Wert nähert, was der Annahme Wiens<sup>2)</sup> in seiner Theorie der elektrischen Leitung entspricht. Figur 1 kann dieses Verhalten veranschaulichen ( $u$  = Geschwindigkeit).

Hierdurch dürfte die Schwierigkeit bezüglich des Beitrages, den die freien Elektronen theoretisch zu der spez. W. liefern müßten, beseitigt werden können. Man ist außerdem nicht mehr daran gebunden, eine so kleine Zahl freier Elektronen anzunehmen, als dies die Theorie bis jetzt zur Vermeidung jener Schwierigkeit tun mußte.



Fig. 1.

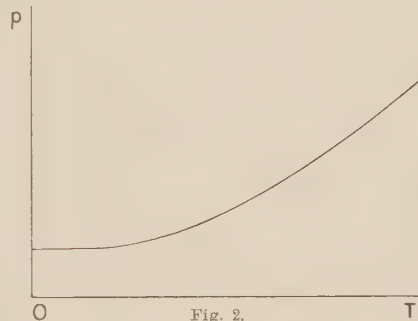


Fig. 2.

1) Der Unterschied in der Größe der Energieelemente (vgl. die Bemerkung auf S. 166) kommt dabei nur in Betracht, wenn es auf Zahlenwerte ankommt,

2) W. Wien, Berlin Sitz.-Ber. 16. Jan. 1913, S. 184.



Was die Zahl der freien Elektronen betrifft, so führt die Betrachtung des dynamischen Gleichgewichts zwischen den freien Elektronen in den intermolekularen Räumen und den Elektronen in den Molekülen dazu, daß jene Zahl bei tiefen Temperaturen sich ebenfalls einem konstanten Wert nähert, wie dieses auch Wien in seiner Theorie annimmt. Bei höheren Temperaturen wird die Zahl der freien Elektronen durch das Abdissoziieren derselben vom Molekül bestimmt. Wenn man sich jene Zahl durch den Dampfdruck<sup>1)</sup> der freien Elektronen veranschaulicht, so ergibt sich (wenn man nicht zu den höchst denkbaren Temperaturen hinaufgeht) Figur 2, in der der endliche Druck bei  $T=0$  charakteristisch ist. Hierdurch dürfte eine zweite große Schwierigkeit der Theorie gehoben sein, nämlich die, daß bei fortgesetzt abnehmender Temperatur schließlich alle Elektronen an die Moleküle festfrieren müßten.

1) Hierin geht auch die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit ein.

# Mathematische Vorlesungen an der Universität Göttingen

Bisher sind erschienen:

**Band I: Vorträge über den mathematischen Unterricht an höheren Schulen** von F. Klein. Teil I: Von der Organisation des mathematischen Unterrichts. Bearbeitet von R. Schimmaek. Mit 8 Fig. gr. 8. 1907. Geb. *M* 5.—

„Interessant ist es, wie Klein die Lehrstatten gliedert. . . Alle wichtigen Fragen: der Lehrstoff und das Lehrziel, die Lehrbücher und die Lehrmethode, die geschichtliche Entwicklung des mathematischen Unterrichts, die Bedeutung der Mathematik innerhalb des jetzigen Kulturlebens, die Gestaltung des Unterrichts durch die Lehrpläne von 1901, die Reformvorschläge, der Funktionsbegriff und die Erziehung zum funktionalen Denken werden in klarer, ruhiger, man möchte fast sagen klassischer Weise behandelt.“ (Mitteil. d. Gesellschaft f. deutsche Erziehungs- u. Schulgeschichte.)

**Band II: Diophantische Approximationen. Eine Einführung in die Zahlentheorie.** Von weil. H. Minkowski. Mit 82 Fig. gr. 8. 1907. Geb. *M* 8.—

Die kleine Vorlesung, die unter dem Titel „Diophantische Approximationen“ erscheint, bezweckt eine Metamorphose im Lehrgang der Zahlentheorie. Sie gliedert sich in 6 Abschnitte: 1. Anwendungen eines elementaren Prinzips. 2. Vom Zahlengitter in der Ebene. 3. Vom Zahlengitter im Raume. 4. Zur Theorie der algebraischen Zahlen. 5. Zur Theorie der Ideale. 6. Approximationen im imaginären Körper.

**Band III: Magneto- und Elektrooptik** von Woldemar Voigt. Mit 75 Fig. gr. 8. 1908. Geb. *M* 14.—

Eine zusammenfassende Darstellung aller Erscheinungen, die durch die Einwirkung eines magnetischen oder elektrischen Feldes auf eine Lichtquelle oder auf einen das Licht fortpflanzenden Körper hervorgerufen werden und die Ableitung ihrer Gesetze aus der Elektromagnettheorie, deren Grundlagen gegeben werden. Den größten Raum nehmen gemäß ihrer Tragweite der Zeeman-Effekt und dessen Begleiterscheinungen ein, zu deren Veranschaulichung Originalaufnahmen von Zeeman, Becquerel, Lohmann u. a. verwendet werden konnten, doch finden auch die Faraday- und Kerr-Effekte ausführliche Behandlung.

**Band IV: Sechs Vorträge über ausgewählte Gegenstände aus der reinen Mathematik und mathematischen Physik.** Von Henri Poincaré. Mit 6 Figuren. gr. 8. 1910. Geh. *M* 1.80, geb. *M* 2.40

Inhalt: 1. Über die Fredholm'schen Gleichungen. 2. Anwendung der Theorie der Integralgleichungen auf die Flutbewegung des Meeres. 3. Anwendung der Integralgleichungen auf Hertz'sche Wellen. 4. Über die Reduktion der Abelschen Integrale und die Theorie der Fuchs'schen Funktionen. 5. Über transfinite Zahlen. 6. La mécanique nouvelle.

„Da Poincaré mit seinem umfassenden und tiefen Wissen die Gabe vereinigt, schwierige Dinge ohne Beeinträchtigung der Strenge in allgemein verständlicher Weise darzustellen, dürfen die Vorträge auf eine starke Verbreitung rechnen; der Mathematiker sowohl wie der Physiker werden wertvolle Anregungen aus dieser Schrift schöpfen, für die im besten Sinne das Wort gilt: „Wer vieles bringt, wird manchem etwas bringen.“ (Naturwissenschaftliche Wochenschrift.)

**Band V: Die Idee der Riemannschen Fläche.** Von Hermann Weyl. Mit 27 Figuren. gr. 8. 1913. Steif geh. *M* 7.—, geb. *M* 8.—

Der erste Teil enthält eine Topologie der Riemannschen Flächen, der zweite einen Abriss der Theorie der Funktionen auf Riemannschen Flächen. Den Abschluß bildet das prinzipiell Wichtigste aus der Uniformisierungstheorie (Theorie der automorphen Funktionen), sie liefert dreijenen Gebilde (Nicht-Euklidische Bewegungsgruppen), in denen die Idee der Riemannschen Fläche ihre reinsten, von allen Zufälligkeiten befreite Verkörperung findet.

In Vorbereitung befinden sich:

Hilbert, D. und E. Hecke, Vorlesungen über kinetische Gastheorie. 2 Bände.  
Runge, C., über graphische Methoden in der Analysis.

Schwarzschild, K., Astrophysik.  
Toeplitz, O., Einführung in die Theorie der Integralgleichungen. 2 Bände.  
Wiechert, E., Konstitution des Erdinneren.

## Das Relativitätsprinzip. Eine Einführung in die Theorie von A. Brill. Mit 6 Figuren. [VI u. 30 S.] gr. 8. 1912. Geh. $\mathcal{M}$ 1.20.

Die kleine Schrift, der Inhalt eines Ferienkurses, wünscht den Leser an der Hand von elementaren Überlegungen und Rechnungen in die Grundanschauungen der Relativitätstheorie einzuführen. Ausgehend von der Forderung, daß bei verschiedenen rasch bewegten Medien Kugelwellen Kugelwellen bleiben, gleichviel welcher Art die Erregungsquelle ist, wird (I. und 2. Teil) das System der Lorentz-Einsteinschen Transformationsformeln — auch in der von Minkowski verlangten allgemeinen Gestalt — aufgestellt und erörtert. Im 3. Teil findet man die dem Relativitätsprinzip entsprechende Fassung der Bewegungsgleichungen des materiellen Punktes und einige für den Begriff Maße sich ergebende Folgerungen besprochen.

## Das Relativitätsprinzip. Eine Sammlung von Abhandlungen. Von H. A. Lorentz. A. Einstein, H. Minkowski. Mit Anmerkungen von A. Sommerfeld und einem Vorwort von O. Blumenthal, sowie einem Bildnis H. Minkowskis. [VI u. 89 S.] gr. 8. 1913. Steif geh. $\mathcal{M}$ 3.—, in Leinwand geb. $\mathcal{M}$ 3.60.

Das Bändchen soll die historische Entwicklung des Relativitätsprinzips zur Darstellung bringen indem es eine Reihe charakteristischer Originalabhandlungen über diesen Gegenstand vereinigt. Es sind dies vor allem: die Arbeit von H. A. Lorentz aus dem Jahre 1904 „Electromagnetic phenomena in a System moving with any velocity smaller than that of light“ (in deutscher Übersetzung), die Arbeit von Einstein aus dem Jahre 1905 „Zur Elektrodynamik bewegter Körper“, Minkowskis Vortrag „Raum und Zeit“, den er 1908 auf der Naturforscherversammlung in Köln gehalten hat. Anmerkungen und Zusätze erläutern und verknüpfen die Arbeiten untereinander.

## Entwurf einer verallgemeinerten Relativitätstheorie und einer Theorie der Gravitation. Von A. Einstein und M. Grossmann. I. Physikal. Teil von A. Einstein (Zürich). II. Mathemat. Teil von M. Grossmann (Zürich). [38 S.] gr. 8. 1913. Geh. $\mathcal{M}$ 1.20.

Die Verfasser suchen auf die Hypothese von Wesensgleichheit der trägen und der gravitierenden Masse eine Relativitätstheorie zu gründen, welche die jetzige Relativitätstheorie als Spezialfall enthält und die Gravitation umfaßt. Die Arbeit enthält eine systematische Darstellung des absoluten Differentialkalküls, das in der vorgetragenen Theorie die gleiche Rolle spielt wie die gewöhnliche vierdimensionale Vektoranalysis in der jetzigen Relativitätstheorie.

## Vorlesungen über neuere Probleme der theoretischen Physik.

Von W. Wien. Gehalten an der Columbia-Universität in New-York im April 1913. Mit 11 Figuren im Text. [IV u. 76 S.] gr. 8. 1913. Geh.  $\mathcal{M}$  2.40.

In diesen Vorlesungen sind die Probleme der theoretischen Physik behandelt, die sich auf die Hypothese der Energieelemente oder Quanten gründen. Es wird zuerst die Strahlungsformel abgeleitet, hieran schließt sich die Theorie der elektrischen Leitung in Metallen, die Theorie der Einsteinschen Schwankungen, endlich die Theorie der Röntgenstrahlen und sekundärstrahlen. Der Zweck der Vorlesungen war, auf die Unentbehrlichkeit der Quantentheorie in der neueren Physik hinzuweisen, gleichzeitig sie so einheitlich wie möglich darzustellen, wenn auch die logische Begründung nach wie vor auf die größten Schwierigkeiten stößt.

## Abhandlungen über theoretische Physik. Von H. A. Lorentz. 2 Bände. Band I. Mit 40 Figuren im Text. [IV u. 489 S.] gr. 8. 1907. Geh. $\mathcal{M}$ 16.—, in Leinwand geb. $\mathcal{M}$ 17.—. Auch in 2 Lieferungen. Lieferung I. Mit 8 Figuren [298 S.] gr. 8. 1906. Geh. $\mathcal{M}$ 10.—. Lieferung II. Mit 32 Figuren. [S. 299–489.] gr. 8. 1907. Geh. $\mathcal{M}$ 6.—. Band II in Vorbereitung.

„A. H. Lorentz bietet uns keineswegs die Gesamtheit seiner Publikationen dar, wie sie in Wirklichkeit erschienen sind, sondern er hat, von der chronologischen Reihenfolge abgehend und unter Auslassung des Unwesentlichen, sein bisheriges theoretisches Lebenswerk gesichtet, manches umgearbeitet, vieles neu hinzugefügt usw.; kurzum das Ganze verrät die unter steter Selbstkritik ordnende und glättende Hand des Erzeugers.“ (Physikalische Zeitschrift.)

## Einführung in die kinetische Theorie der Gase. Von A. Byk. 2 Teile. S. I: Die idealen Gase. [V u. 102 S.] 1910. Steif geh. $\mathcal{M}$ 2.80, in Leinwand geb. $\mathcal{M}$ 3.20. II in Vorbereitung.

„Das kleine Buch zeichnet sich durch eine außerordentlich klare Darstellung aus. ... Bei der Aktualität der kinetischen Gastheorie wird das vorliegende Bändchen sicher allseits freudig begrüßt werden und kann auch allen an dem Gebiet Interessierten warm empfohlen werden.“

## Elektrizitäts-Durchgang in Gasen. Von J. J. Thomson, D. Sc. (Lid. Ph. D.). Er. S. Fellow etc. Deutsche autorisierte Ausgabe unter Mitwirkung des Autors besorgt und ergänzt von E. Marx. Mit 187 Figuren. [VII u. 587 S.] gr. 8. 1906. Geh. $\mathcal{M}$ 18.—, geb. $\mathcal{M}$ 19.—

„Wer sich über den Stand der Fragen, welche durch die Elektronentheorie ihrer Lösung entgegengebracht wurden, speziell über die Entladungsvorgänge in Gasen orientieren will, greife zu dem Buche J. J. Thomsons. ... Über das Werk selbst, das keinem Physiker fremd ist, weiteres zu sagen, erscheint überflüssig.“ (Monatshefte für Mathematik und Physik.)

## Gaskugeln. Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie auf kosmologische und meteorologische Probleme. Von R. Emden. Mit 24 Figuren, 12 Diagrammen und 5 Tafeln. [VI u. 498 S.] gr. 8. 1907. Geh. $\mathcal{M}$ 13.—

Untersuchungen über den Bau und die fortschreitende Entwicklung gasförmiger Himmelskörper liegen nur in einigen z. T. schwer zugänglichen Abhandlungen vor. Verfasser hat diese Untersuchungen neu aufgenommen, von möglichst allgemeinen Gesichtspunkten aus durchgeführt und die erhaltenen Resultate in Form eines kurzen Lehrbuches niedergelegt.



## Vorlesungen über Molekularodynamik und die Theorie des Lichts.

Von Lord Kelvin. Deutsch herausgegeben von B. Weinstein. Mit 132 Figuren. [XVIII u. 590 S.] gr. 8. 1909. In Leinwand geb. *M* 18.—

„Bewundernswert ist vor allem, wie er auch bei den schwierigsten Problemen, die uns dieses grundlegende Kapitel der Physik bietet, mit großer Klarheit die Vorgänge darzustellen vermag, bewundernswert auch die Leichtigkeit, mit der er die schwere mathematische Rüstung zu handhaben versteht. . . . Aber auch dem Übersetzer gebührt Dank für sein mühevolltes Unternehmen. Es war ein lohnendes Beginnen, das kostbare Werk so allen deutschen Gelehrten leicht zugänglich gemacht zu haben.“ (Literarisches Zentralblatt.)

## Zwei Abhandlungen über die Grundgleichungen der Elektrodynamik.

Von H. Minkowski. Mit einem Einführungswort von O. Blumenthal. [82 S.] gr. 8. 1910. Steif geb. *M* 2.40.

Das Buch ist eine Sonderausgabe zweier ursprünglich in Zeitschriften veröffentlichten Abhandlungen, die zusammen wohl eine vollständige Darstellung von Minkowskis Anschauungen über die Elektrodynamik bewegter Körper geben. Die erste ist noch von Minkowski selbst veröffentlicht worden, die zweite hat Herr Born-Göttingen nach Minkowskis Tode auf Grund mündlicher Mitteilungen des Verstorbenen verfaßt und mit Minkowskis handschriftlichem Nachlaß verglichen.

## Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern.

Von H. A. Lorentz. Unveränderter Abdruck der 1895 bei E. J. Brill in Leiden erschienenen 1. Auflage. [III u. 189 S.] gr. 8. 1906. In Leinwand geb. *M* 3.60.

In dieser Schrift hat der Verfasser sich die Aufgabe gestellt, den Einfluß einer Translationsbewegung auf die elektrischen und optischen Erscheinungen theoretisch zu untersuchen. Dabei legt er die Fresnelsche Annahme, nach welcher der Äther sich nicht an der Bewegung der ponderablen Materie beteiligt, zugrunde und findet in der Elektronentheorie das Mittel, welches es ermöglicht, die Aufgabe in Angriff zu nehmen. Der Betrachtung der Erscheinungen in ponderablen Körpern ist daher eine Auseinandersetzung der Grundlagen dieser Theorie vorausgeschickt.

## Neuere Fortschritte auf dem Gebiete der Elektrizität.

Von F. Richarz. 2. Auflage. Mit 97 Abbildungen im Text. [VI u. 128 S.] gr. 8. 1902. In Leinwand geb. *M* 1.50.

In vortrefflicher Weise ist es dem Verfasser gelungen, die grundlegenden Gesetze der Elektrizität zu erhellen, leicht verständlich, aber zugleich auch für jeden Fachmann interessant die Thematika zu behandeln: Über elektrische Schwingungen und Hertzsche Wellen auf Drähten; die Hertzschen Wellen in der Luft, Strahlen elektrischer Kraft und die Telegraphie ohne Draht; Faradays Kraftlinien und die neueren Vorstellungen vom Wesen der elektrischen Ströme; die Tesla-Ströme; die Kathodenstrahlen und Röntgenstrahlen. Vorausgeschickt ist eine Darstellung der absoluten elektrischen und magnetischen Maßeinheiten (Ampère, Volt und Ohm).

## Anfangsgründe der Maxwell'schen Theorie

verknüpft mit der Elektronentheorie. Von Fr. Richarz. Mit 69 Figuren. [IX u. 246 S.] gr. 8. 1909. Geh. *M* 7.—, in Leinwand geb. *M* 8.—

„Das Buch kann sowohl jenen, die sich auf dem Gebiet der Elektrizitätslehre bloß orientieren wollen, als jenen, die ein tieferes Eindringen beabsichtigen, wärmstens empfohlen werden, besonders da es durch die Benutzung der Begriffe der Elektronentheorie und durch die Einführung der Elemente der Vektoranalysis den Leser für das Studium der ausführlicheren Originalarbeiten wohl vorbereitet und ausrüstet.“ (Naturwissenschaftliche Rundschau.)

## Einführung in die Maxwell'sche Theorie der Elektrizität und des Magnetismus.

Von Cl. Schaefer. Mit einem Bildnis J. C. Maxwells und 32 Figuren. [VIII u. 174 S.] 8. 1908. Steif geb. *M* 3.40, geb. *M* 3.80.

Der Verfasser war bemüht, mit den einfachsten Mitteln eine möglichst durchsichtige Darstellung des Faraday-Maxwell'schen Gedankenkreises zu geben; die zum Verständnis notwendigen mathematischen Vorkenntnisse sind auf ein Minimum reduziert. Die Darstellung zerfällt in 5 Kapitel. Das erste behandelt die elektrostatischen Phänomene, das zweite die Gesetze der Magnetostatik. In den Kapiteln 3 und 4 (Elektromagnetismus und Induktion) dringt die Darstellung zu den allgemeinen Maxwell'schen Gleichungen vor; im 5. Kapitel endlich werden sie auf die für die Maxwell'sche Theorie charakteristischen Phänomene, die elektrischen Wellen in Isolatoren und Leitern angewendet, unter besonderer Berücksichtigung der elektromagnetischen Lichttheorie.

## Experimentelle Elektrizitätslehre.

Verbunden mit einer Einführung in die Maxwell'sche und die Elektronentheorie der Elektrizität und des Lichtes. Von H. Starke. 2., umgearbeitete Auflage. Mit 334 Abbildungen. [XVI u. 662 S.] gr. 8. 1910. In Leinwand geb. *M* 12.—

„Ein Lehrbuch, wie das vorliegende, das von ganz modernem, theoretisch einheitlichem Standpunkte aus unsere Kenntnis auf dem Gebiete der Ätherphysik zusammenstellt, war längst ein Bedürfnis. Die Reichhaltigkeit des mitgeteilten, bis zu den neuesten Ergebnissen der Elektronentheorie reichenden Materials ist erstaunlich. Nur durch so echt wissenschaftliche Behandlung, also durch feste theoretische Fundierung, konnte auf so kleinem Raum so viel gebracht werden, daß man es bei der Lektüre wirklich erlebt. Auch die prinzipiellen Seiten der technischen Anwendung sind anschießend eingefügt, so daß das Buch gleichzeitig eine Einführung in die Elektrotechnik ist, wie es keine bessere in Deutschland gibt.“ (Physikalische Zeitschrift.)

## Das Prinzip der Erhaltung der Energie.

Von M. Planck. 3. Auflage. [XVI u. 278 S.] 8. 1913. Geh. *M* 6.—

Behandelt die historische Entwicklung des Prinzips von seinen Urfassungen bis zu seiner allgemeinen Durchführung in den Arbeiten von Mayer, Joule, Helmholtz, Clausius, Thomson; die allgemeine Definition des Energiebegriffs, die Formulierung des Erhaltungsprinzips nebst einer Übersicht und Kritik über die versuchten Beweise.

# Die Kultur der Gegenwart ihre Entwicklung und ihre Ziele

Herausgegeben von Professor **Paul Hinneberg**

Die „Kultur der Gegenwart“ soll eine systematisch aufgebaute, geschichtlich begründete Gesamtdarstellung unserer heutigen Kultur darbieten, indem sie die Fundamentalergebnisse der einzelnen Kulturgebiete nach ihrer Bedeutung für die gesamte Kultur der Gegenwart und für deren Weiterentwicklung in großen Zügen zur Darstellung bringt. Das Werk vereinigt eine Zahl erster Namen aus allen Gebieten der Wissenschaft und Praxis und bietet Darstellungen der einzelnen Gebiete jeweils aus der Feder des dazu Berufensten in gemeinverständlicher, künstlerisch gewählter Sprache auf knappstem Raume.

Im Frühjahr 1914 wird erscheinen Teil III, Abteilung III, Band 1:

## PHYSIK

Unter Redaktion von E. Warburg-Charlottenburg.

### Inhaltsübersicht:

- I. Die Newtonsche Mechanik. Von E. Wiechert.  
Zur Frage des Luftwiderstandes unter Bezugnahme auf die Flugtechnik.
- II. Akustik. Von F. Auerbach.
- III. Wärme.
  1. Thermometrie. Von E. Warburg.
  2. Kalorimetrie. Von L. Holborn.
  3. Natur der Wärme, Thermodynamik. Von F. Henning.
  4. Mechanische und thermische Eigenschaften der Materie in den drei Aggregatzuständen. Von L. Holborn.
  5. Umwandlungspunkte, Erscheinungen bei koexistierenden Phasen, kritische Temperatur. Von L. Holborn.
  6. Die temperatenausgleichenden Vorgänge:  
a) Strahlung. Von H. Rubens. b) Wärmeleitung. Von W. Jäger.
  7. Experimentelle Atomistik (kinetische Gas-theorie, Brownsche Bewegungen usw.) Von E. Dorn.
  8. Theoretische Atomistik, insbesondere kinetische Gastheorie. Von A. Einstein.
  9. Strahlungstheorie. Von W. Wien.
- V. Elektrizität.
  1. Ältere Entwicklung bis Coulomb. Von F. Richarz. [Von F. Richarz.
  2. Coulombs Gesetze und darauf Fußendes.
  3. Entdeckungen Voltas bis zum Ohmschen Gesetz einschl. Von F. Richarz.
  4. Entdeckungen von Oersted und Ampère. Von F. Richarz.
  5. Die Entdeckungen und Anschauungen Faradays. Von F. Richarz.  
a) Dielektrizität, b) Elektrolyse, c) Das elektromagnetische Feld und die Induktion, Methode der Kraftlinien.
  6. Die Entdeckungen von Maxwell und Hertz, experimentell. Von E. Lecher.
  7. Die Maxwellsche Theorie und die Elektrentheorie. Von H. A. Lorentz.
  8. Magnetooptik. Von P. Zeeman.
  9. Ältere und neuere Theorien des Magnetismus. Von R. Gans.
  10. Die Energie degradierenden Vorgänge im elektromagnet. Feld. Von E. Gumlich.
  11. Die drahtlose Telegraphie. Von F. Braun.
  12. Über die Schwingungen gekoppelter Systeme. Von M. Wien.
  13. Elektrisches Leitungsvermögen. Von H. Starke.  
a) metallisches, b) elektrolytisches, c) der Gase.
  14. Elektrische Konvektionsstrahlen.  
a) Kathodenstrahlen. Von W. Kaufmann.  
1. Ältere beschreibende Richtung (Hittorff, Goldstein usw.).  
2. Neuere Richtung, fußend auf quantitativen Bestimmungen.  
b) Positive Strahlen. Von E. Gehrcke, O. Reichenheim.
  15. Röntgenstrahlen. Von W. Kaufmann.
  16. Radioaktivität. Von J. Elster u. H. Geitel, E. v. Schweidler, St. Meyer.
- V. Optik.
  1. Neuere Fortschritte der geometrischen Optik (Abbe). Von O. Lummer.
  2. Entwicklung der Wellenlehre des Lichts. Von O. Wiener.
  3. Spektralanalyse. Von F. Exner.  
a) Ältere Entwicklung, ausgehend von Kirchhoff und Bunsen.  
b) Neuere Entwicklung, ausgehend von der Klassifikation der Linien, Frage der Emissionszentren.
  - c) Struktur der Spektrallinien. Von E. Gehrcke.
- VI. Allgemeine Theorien und Gesichtspunkte.
  1. Über das Verhältnis der Präzisionsmessungen zu den allgemeinen Zielen der Physik. Von E. Warburg.
  2. Prinzip der Erhaltung der Energie und der Vermehrung der Entropie, angewandt auf die verschiedenen Gebiete der Physik. Von F. Hasenöhrli.
  3. Prinzip der kleinsten Wirkung. Von M. Planck.
  4. Die Relativitätstheorie. Von A. Einstein.
  5. Phänomenologische u. atomistische Betrachtungsweise. Von W. Voigt.
  6. Verhältnis der Theorien zueinander. Von M. Planck.











